

# Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von Oxo-, Thio- und Selenophosphinsäureaziden

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von  
**Horst Fr. Schröder**  
aus Frielendorf/Hessen

Marburg/Lahn 1976



# **Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von Oxo-, Thio- und Selenophosphinsäureaziden**

**Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)**

**vorgelegt dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**von**

**Horst Fr. Schröder**

**aus Frielendorf/Hessen**

**Marburg/Lahn 1976**



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität  
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 27.01.1976  
Tag der mündlichen Prüfung am 11.02. 1976

Berichterstatter : Prof. Dr. K. Dehnicke  
Mitberichterstatter: Prof. Dr. W. Siebert

Meinen Eltern in Dankbarkeit  
gewidmet



Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1974 bis September 1975 mit Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt.

Themenstellung und wissenschaftliche Anleitung:  
Doz. Dr. J. Müller

Unterstützt wurde die Fertigstellung der Arbeit durch die Damen und Herren:

A. Heizmann, K. Kunkel, A. Mbonimana, R. Pfeiffer,  
Dr. R. Schmitt, Dr. K. Steinbach, A. Sturm, K. Stutz,  
Dr. F. Weller, K. Wittkamp.

Ihnen allen danke ich für die stets gewährte Hilfe und Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die damit verbundenen Anregungen und fortwährende Unterstützung.

Herrn Doz. Dr. J. Müller bin ich für die Ueberlassung des Themas für diese Arbeit und die mannigfaltigen Anregungen bei der Durchführung derselben zu besonders großem Dank verpflichtet.



# Inhaltsverzeichnis

|                                                  | Seite |
|--------------------------------------------------|-------|
| A Einleitung                                     | 1     |
| B Darstellung und Eigenschaften                  | 4     |
| Bis(dimethyl)diphosphindisulfid-d <sub>1,2</sub> | 4     |
| Dimethylphosphinsäurechlorid-d <sub>6</sub>      | 4     |
| Dimethylthiophosphinsäurechlorid-d <sub>6</sub>  | 5     |
| Dimethylphosphinsäureazid-d <sub>6</sub>         | 5     |
| Dimethylthiophosphinsäureazid-d <sub>6</sub>     | 5     |
| Dimethylselenophosphinsäurebromid                | 6     |
| Dimethylselenophosphinsäurechlorid               | 6     |
| Dimethylselenophosphinsäureazid                  | 7     |
| Diäthylselenophosphinsäureazid                   | 7     |
| Diphenylselenophosphinsäurechlorid               | 8     |
| Diphenylselenophosphinsäureazid                  | 8     |
| Methyläthylphosphinsäureazid                     | 9     |
| Methyläthylthiophosphinsäureazid                 | 9     |
| Methyläthylselenophosphinsäureazid               | 10    |
| Methylphenylphosphinsäureazid                    | 10    |
| Methylphenylthiophosphinsäureazid                | 11    |
| Methylphenylselenophosphinsäureazid              | 11    |
| Aethylphenylphosphinsäureazid                    | 12    |
| Aethylphenylthiophosphinsäureazid                | 12    |
| Aethylphenylselenophosphinsäureazid              | 13    |
| C Massenspektroskopischer Teil                   | 14    |
| Dimethylphosphinsäurechlorid                     | 16    |
| Dimethylphosphinsäurechlorid-d <sub>6</sub>      | 17    |
| Dimethylthiophosphinsäurechlorid                 | 20    |
| Dimethylthiophosphinsäurechlorid-d <sub>6</sub>  | 21    |
| Dimethylphosphinsäureazid-d <sub>6</sub>         | 24    |
| Dimethylthiophosphinsäureazid-d <sub>6</sub>     | 28    |
| Dimethylselenophosphinsäureazid                  | 30    |
| Diäthylselenophosphinsäureazid                   | 33    |
| Diphenylselenophosphinsäureazid                  | 36    |

|                                                             | Seite |
|-------------------------------------------------------------|-------|
| Methyläthylphosphinsäureazid                                | 40    |
| Methyläthylthiophosphinsäureazid                            | 41    |
| Methyläthylselenophosphinsäureazid                          | 42    |
| Methylphenylphosphinsäureazid                               | 46    |
| Methylphenylthiophosphinsäureazid                           | 47    |
| Methylphenylselenophosphinsäureazid                         | 49    |
| Aethylphenylphosphinsäureazid                               | 52    |
| Aethylphenylthiophosphinsäureazid                           | 53    |
| Aethylphenylselenophosphinsäureazid                         | 55    |
| Zusammenfassung des Massenspektro-<br>skopischen Teils      | 59    |
| D Schwingungsspektroskopischer Teil                         | 60    |
| Bis(dimethyl)diphosphindisulfid                             | 74    |
| Bis(dimethyl)diphosphindisulfid-d <sub>12</sub>             | 76    |
| Dimethylphosphinsäurechlorid-d <sub>6</sub>                 | 81    |
| Dimethylthiophosphinsäurechlorid-d <sub>6</sub>             | 85    |
| Dimethylphosphinsäureazid-d <sub>6</sub>                    | 88    |
| Dimethylthiophosphinsäureazid-d <sub>6</sub>                | 92    |
| Dimethylselenophosphinsäureazid                             | 97    |
| Diäthylselenophosphinsäureazid                              | 101   |
| Diphenylselenophosphinsäureazid                             | 106   |
| Methyläthylphosphinsäureazid                                | 111   |
| Methyläthylthiophosphinsäureazid                            | 113   |
| Methyläthylselenophosphinsäureazid                          | 115   |
| Methylphenylphosphinsäureazid                               | 122   |
| Methylphenylthiophosphinsäureazid                           | 124   |
| Methylphenylselenophosphinsäureazid                         | 126   |
| Aethylphenylphosphinsäureazid                               | 132   |
| Aethylphenylthiophosphinsäureazid                           | 134   |
| Aethylphenylselenophosphinsäureazid                         | 136   |
| Zusammenfassung des Schwingungsspektro-<br>skopischen Teils | 142   |
| E NMR-spektroskopischer Teil                                | 149   |

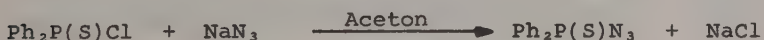
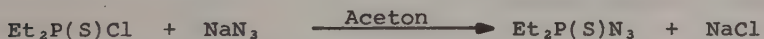
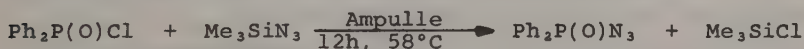
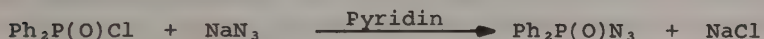
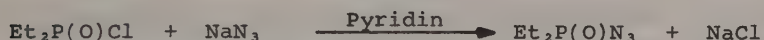
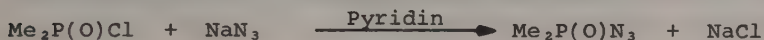
|                        | Seite |
|------------------------|-------|
| F Experimenteller Teil | 174   |
| a) Spektren            | 174   |
| b) Analysen            | 175   |
| c) Ausgangsmaterialien | 175   |
| d) Umsetzungen         | 175   |
| G Zusammenfassung      | 187   |
| H Literaturverzeichnis | 190   |



## A Einleitung

Auf dem Gebiet der Dialkylphosphinsäureazide wurden bisher fast ausschließlich Arbeiten über die symmetrischen Oxo- und Thioverbindungen (1-9) publiziert.

Die Darstellung erfolgte aus dem entsprechenden Chlorid und Natriumazid (1, 2, 3, 4, 6, 8, 9), Lithiumazid (7) oder Trimethylsilylazid (5), meist in Lösungsmitteln wie Pyridin oder Acetonitril bei den Oxoverbindungen oder Aceton bei den Thioverbindungen.

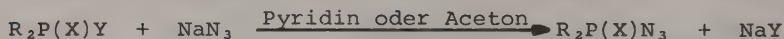


In einigen dieser Arbeiten sind nur geringe schwingungsspektroskopische Daten enthalten; ausführliche IR-, Raman-, NMR- und massenspektrometrische Untersuchungen werden nur in einer Arbeit gefunden (1). Durch die Substitution Sauerstoff gegen Schwefel bzw. Selen bzw. Tellur sollten die bisherigen Informationen über diesen Verbindungstyp umfassend ergänzt werden, indem die massenspektroskopischen, schwingungsspektroskopischen und NMR-Untersuchungen der Dimethyl-, Diäthyl- und Diphenylseleno- und -tellurophosphinsäureazide den bisherigen Ergebnissen bei der Untersuchung der Dialkyl-oxo- und -thiophosphinsäureazide (1) zur Seite gestellt werden sollen.

Eine Absicherung der IR-, Raman- und massenspektrometrischen Zuordnungen sollte durch Heranziehen der Perdeuterodimethylphosphinsäureazide und -chloride erreicht werden. Die Ausweitung auf das Gebiet der asymmetrisch substituierten Dialkylphosphinsäureazide und -chloride trägt nicht nur zu einer weiteren Vertiefung der schwingungsspektroskopischen Erkenntnisse bei, sondern es sollte auch der individuelle Einfluß der Alkylgruppen auf die P=O, P-S, P-Se und P-Te Valenzschwingungsfrequenz festgestellt werden können. Ebenfalls sollte untersucht werden, inwieweit bei den  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eine Additivität zu beobachten ist. Auch im Massenspektrum ist bei den unsymmetrisch substituierten Verbindungen als Fragmentierungsschema eine Superposition der beiden Schemata der symmetrischen Moleküle zu erwarten.

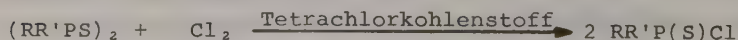
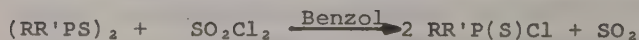
Bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Aethylgruppen enthaltenden asymmetrischen Phosphinsäureazide und -chloride sollten die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der beiden diastereotopen Methylenprotonen beobachtet werden können und über deren Ausmaß Rückschlüsse auf die elektronischen Verhältnisse im Molekül gewonnen werden.

Alle diese Azide sollten unter entsprechend modifizierten Reaktionsbedingungen nach folgender Reaktionsgleichung dargestellt werden können:



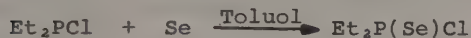
X = O, S, Se, Te und Y = Cl, Br

Die entsprechenden Halogenide werden, soweit sie bekannt sind, aus den unsymmetrisch substituierten Bis(dialkyl)diphosphindisulfiden durch Spaltung mit  $\text{Cl}_2$  oder Sulfurylchlorid (17, 11)



oder durch Anlagerung von Schwefel bzw. Selen (14) an

Monohalogenphosphine (12, 13)



hergestellt und sofern sie unbekannt sind, sollten analoge Darstellungsverfahren angewandt oder neue gefunden werden.

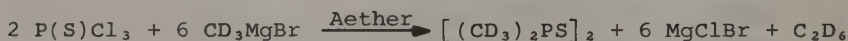
Da das Bis(dimethyl)diphosphindisulfid als Ausgangsverbindung häufig auftritt und als spektroskopische Vergleichssubstanz interessant ist, wurde diese bzw. deren perdeuteriertes Analogon an den Anfang der Arbeit gestellt.

## B Darstellung und Eigenschaften

### Bis(dimethyl)diphosphindisulfid-d<sub>12</sub> [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PS]<sub>2</sub>

Die Darstellung der H-analogen Verbindung wird in der Literatur sehr oft zitiert (15, 16), wobei die von Niebergall publizierte Methode nach Vorversuchen als die beste erschien.

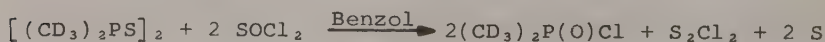
In Aether wird eine Grignard-Lösung aus Magnesiumspänen und Methylbromid-d<sub>3</sub> dargestellt und zu dieser Phosphorsulfid-trichlorid getropft,



das Reaktionsgemisch anschließend mit einem Eis/Schwefelsäure-Gemisch hydrolysiert und aus Toluol/Aethanol umkristallisiert wobei in sehr guter Ausbeute weiße, lange Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 235-237°C erhalten werden. Die Verbindung ist wie die analoge Wasserstoff-Verbindung sehr schwer in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan und Tetrachlorkohlenstoff löslich, leichter dagegen in aromatischen und polaren, aprotischen Solventien wie Chloroform oder Toluol.

### Dimethylphosphinsäurechlorid-d<sub>6</sub> (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(O)Cl

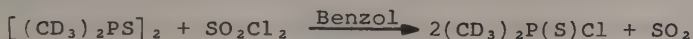
Perdeuterodimethylphosphinsäurechlorid kann durch Spaltung der im Bis(dimethyl)diphosphindisulfid enthaltenen Phosphor-Phosphor-Bindung mit Thionylchlorid erhalten werden (17).



Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das so erhaltene Phosphinsäurechlorid durch Hochvakuumsublimation gereinigt, wobei in guter Ausbeute weiße, außerordentlich feuchtigkeitsempfindliche Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 73-74°C erhalten werden, die sich in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln wie Pentan sehr schlecht, in polaren und aromatischen, aprotischen Lösungsmitteln dagegen sehr gut lösen.

Dimethylthiophosphinsäurechlorid-d<sub>6</sub> (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(S)Cl

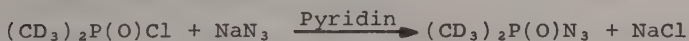
Durch homolytische Spaltung der P-P-Bindung des Perdeutero-bis(dimethyl)diphosphindisulfids mit einem Mol Sulfurylchlorid pro Mol Ausgangsverbindung wird in Benzol Perdeutero-dimethylthiophosphinsäurechlorid mit guter Ausbeute dargestellt (16).



Nach Abziehen des Benzols wird die Substanz umkondensiert, wobei eine farblose Flüssigkeit erhalten wird, die sich wenig mit unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln wie Pentan und Tetrachlorkohlenstoff, jedoch sehr gut mit aromatischen und polaren Lösungsmitteln wie Pyridin, Benzol und Aceton mischt.

Dimethylphosphinsäureazid-d<sub>6</sub> (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(O)N<sub>3</sub>

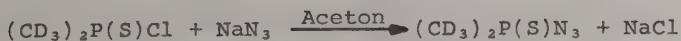
Perdeuterodimethylphosphinsäureazid wird wie die Wasserstoff-Verbindung aus dem analogen Chlorid (1) und Natriumazid in Pyridin als Lösungsmittel dargestellt



und als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 48°C/1 Torr erhalten. Seine Eigenschaften entsprechen denen der H-analogen Verbindung, d.h. es explodiert weder auf Schlag noch beim Erhitzen mit der offenen Flamme, sondern verbrennt langsam in ihr. Leicht löslich ist die Verbindung in polaren und aromatischen, aprotischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Pyridin und Benzol, weniger gut dagegen in unpolaren aprotischen Lösungsmitteln wie Pentan und Tetrachlorkohlenstoff.

Dimethylthiophosphinsäureazid-d<sub>6</sub> (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(S)N<sub>3</sub>

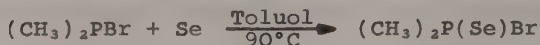
Perdeuterodimethylthiophosphinsäureazid kann durch Umsetzung des analogen Chlorids mit Natriumazid in Aceton dargestellt werden (1).



Die Reinigung erfolgt durch Hochvakuumsublimation; die dabei in guter Ausbeute erhaltenen weißen Kristalle schmelzen bei 72°C. Ähnlich wie das Dimethylphosphinsäureazid - d<sub>6</sub> ist die Thioverbindung gegen Schlag stabil und verbrennt langsam in der offenen Flamme. Äußerst gering ist das kristalline Perdeuterodimethylthiophosphinsäureazid in aprotischen, unpolaren Lösungsmitteln löslich, besser dagegen in aromatischen und polaren, aprotischen Lösungsmitteln.

Dimethylselenophosphinsäurebromid (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(Se)Br

In Toluol gelöstes Dimethylphosphorbromid reagiert mit grauem Selen zu Dimethylselenophosphinsäurebromid,



das nach einer Destillation im Vakuum (60-61°C/1-2 Torr) in mäßiger Ausbeute als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit anfällt, die im Kühlschrank (+ 4°C) zu einem Festkörper erstarrt (Schmelzpunkt: 23-24°C). Die Verbindung ist sowohl licht- als auch luftempfindlich, wobei sie unter Ausscheidung von rotem Selen zerfällt. Dimethylselenophosphinsäurebromid ist schlecht löslich in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln, gut dagegen in aromatischen und polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie Benzol, Chloroform und Aceton, wobei jedoch in letzterem eine geringe Zersetzung durch die Ausscheidung von rotem Selen beobachtet wird (wahrscheinlich durch eine Reaktion mit der aciden Enolform des Acetons).

Dimethylselenophosphinsäurechlorid (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(Se)Cl

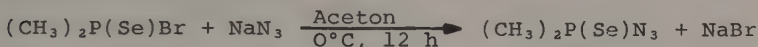
Die Anlagerung von grauem Selen an Dimethylphosphorchlorid ergibt nach einstündiger Reaktion und anschließender Hochvakuumdestillation in annähernd quantitativer Ausbeute eine farblose, stark lichtbrechende Substanz mit einem Siedepunkt von 52°C/1-2 Torr (Schmelzpunkt: 15-17°C), die bei Licht- und Luftzutritt sofort rotes Selen ausscheidet.



Im Lösungsverhalten ähnelt das Chlorid sehr stark dem analogen Bromid, jedoch ist die Zersetzung in Aceton wesentlich geringer.

Dimethylselenophosphinsäureazid  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

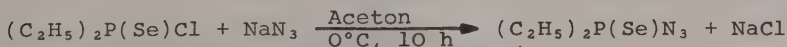
Dimethylselenophosphinsäurebromid, das sich unter Rotfärbung in Aceton löst, reagiert langsam mit Natriumazid.



Um die Zersetzungsprodukte möglichst gering zu halten, war die auf  $0^\circ\text{C}$  reduzierte Temperatur notwendig. Nach der Aufarbeitung und Hochvakuumsublimation unter Lichtausschluß erhält man in nur mäßiger Ausbeute farblose Prismen vom Schmelzpunkt  $69-70^\circ\text{C}$ . Das Dimethylselenophosphinsäureazid ist weder auf Schlag noch auf Erhitzen mit der freien Flamme empfindlich, es zersetzt sich aber rasch unter Rotfärbung bei Luftzutritt und Belichtung. Das Lösungsverhalten ähnelt dem des Dimethylthiophosphinsäureazids - d<sub>6</sub>, während das Dimethylselenophosphinsäurebromid und -chlorid bedeutend leichter löslich sind.

Diäthylselenophosphinsäureazid  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

Auch hier ist die Reaktion des entsprechenden Chlorids (14) mit Natriumazid zum Diäthylselenophosphinsäureazid unter Kühlung erfolgreich:



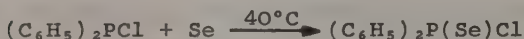
Bei der fraktionierten Vakuumdestillation geht eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von  $97^\circ\text{C}/2-3$  Torr über.

Das Diäthylselenophosphinsäureazid ist im Vergleich zum Chlorid weniger licht- und luftempfindlich. Es explodiert weder auf Schlag noch beim raschen Erhitzen mit der offenen Flamme, sondern verbrennt langsam in ihr. Als Rückstand verbleibt wie bei allen hier beschriebenen Selenverbindungen elementares, rotes Selen, was auf einen Zerfall des Azids vor der Verbrennung zurückzuführen ist. Das Löslichkeitsverhalten ähnelt sehr stark dem Dimethylselenophosphin-

säurechlorid und -bromid.

Diphenylselenophosphinsäurechlorid  $(C_6H_5)_2P(Se)Cl$

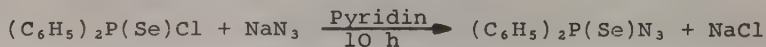
Bei der Reaktion von Diphenylphosphorchlorid mit grauem Selen, das nach und nach zugegeben wird, tritt zunächst eine gelbgrüne Farbe auf, die bei abgeschlossener Reaktion in rotbraun - wahrscheinlich durch Bildung von rotem Selen aufgrund partieller Zersetzung der gebildeten Verbindung - übergeht. Die Farbe bleibt auch beim Erhitzen auf  $150^\circ C$  mit unveränderter Intensität bestehen.



Bei der fraktionierten Hochvakuumdestillation erhält man bei  $140^\circ C$  und  $10^{-2}$  Torr in sehr guter Ausbeute schwach gelbgrün gefärbtes Diphenylselenophosphinsäurechlorid als hochviskose, luft- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die im Gegensatz zu den Alkylverbindungen bedeutend lichtbeständiger ist. Mit Benzol und Chloroform ist die Verbindung gut mischbar.

Diphenylselenophosphinsäureazid  $(C_6H_5)_2P(Se)N_3$

Da getrocknetes und unter Stickstoff abgefülltes Aceton bei der Zugabe zu Diphenylselenophosphinsäurechlorid sofort rotes Selen entstehen ließ, wurde als geeignetes Lösungsmittel zur Reaktion des Diphenylselenophosphinsäurechlorids mit Natriumazid Pyridin verwendet.

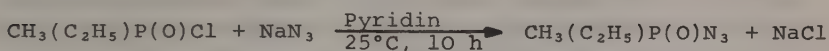


Nach dem Abfiltrieren des Natriumchlorids und Abziehen des Pyridins verbleibt das mit rotem Selen verunreinigte Diphenylselenophosphinsäureazid, das sich nicht unzersetzt destillieren läßt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt einer Tieftemperaturumkristallisation in Aceton, in dem nun das Azid stabil ist, unterzogen. Man erhält weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von ca.  $25^\circ C$ . Diphenylselenophosphinsäureazid zersetzt sich langsam unter Ausscheidung von rotem Selen bei Luft- und Lichtzutritt. Beim Erhitzen mit der offenen Flamme brennt das

Azid unter teilweiser Zersetzung in rotes Selen gefahrlos ab; auf Schlag reagiert es nicht. Diphenylselenophosphinsäureazid löst sich in polaren, aprotischen Lösungsmitteln gut, in unpolaren dagegen schlecht.

Methyläthylphosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{O})\text{N}_3$

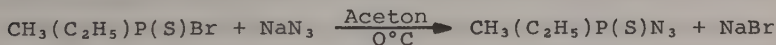
Methyläthylphosphinsäureazid entsteht aus Methyläthylphosphinsäurechlorid durch Umsetzung mit überschüssigem Natriumazid in Pyridin bei Zimmertemperatur.



Nach der Aufarbeitung und fraktionierter Hochvakuum-Destillation geht in guter Ausbeute bei  $32^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  Torr farbloses Methyläthylphosphinsäureazid über. Es ist nicht explosiv und wenig hydrolyseempfindlich. In seinen Lösungseigenschaften verhält es sich dem Dimethyl- und Diäthylphosphinsäureazid entsprechend (1).

Methyläthylthiophosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{S})\text{N}_3$

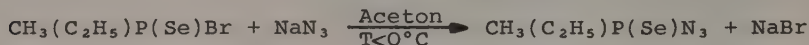
Methyläthylthiophosphinsäureazid wird analog dem Dimethyl- und Diäthylthiophosphinsäureazid (1) durch Reaktion von Methyläthylthiophosphinsäurebromid mit Natriumazid in Aceton bei  $0^\circ\text{C}$  dargestellt.



Im Gegensatz zur Darstellung der symmetrischen Dialkylphosphinsäureazide setzt eine rege Stickstoffentwicklung ein, wenn die Reaktion bei Zimmertemperatur ausgeführt wird. Das nach Abfiltrieren des Natriumbromids und Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt ist rotbraun gefärbt und man erhält bei der fraktionierten Hochvakuumdestillation bei  $37-38^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr in guter Ausbeute das farblose, infolge Hydrolyse stark nach Phosphin riechende Methyläthylthiophosphinsäureazid, das in der Flamme lebhaft verbrennt und schlagunempfindlich ist. Das Lösungsverhalten gleicht dem des flüssigen Dimethylphosphinsäureazids und denen der Diäthylverbindungen.

Methyläthylselenophosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

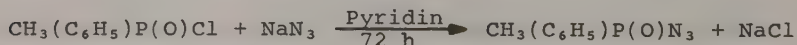
Methyläthylselenophosphinsäurebromid kann mit Natriumazid in Aceton nur dann in optimaler Ausbeute zum Azid umgesetzt werden, wenn die Reaktionstemperatur unter  $0^\circ\text{C}$  liegt; ansonsten tritt unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Ausscheidung von rotem Selen Zersetzung ein.



Bei der Aufarbeitung und anschließenden Hochvakuumdestillation des tief dunkelrot gefärbten Rohproduktes wird in mäßiger Ausbeute gelb gefärbtes Methyläthylselenophosphinsäureazid mit einem Siedepunkt von  $47\text{--}48^\circ\text{C}/ <10^{-2}$  Torr erhalten. Eine daran anschließende Umkondensation im Hochvakuum liefert ein farbloses, stark licht-, hydrolyse- und sauerstoffempfindliches Produkt, das, wie alle Selenophosphinsäureazide in der offenen Flamme unter Ausscheidung von rotem Selen, lebhaft verbrennt und durch Schlag nicht zur Explosion zu bringen ist. Die Verbindung löst sich schlecht in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln, gut dagegen, jedoch unter langsamer Zersetzung (auch im Kühlschrank), in polaren und aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol und Chloroform.

Methylphenylphosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})\text{N}_3$

Die von Baldwin (18) beschriebene Darstellung des Methylphenylphosphinsäureazids in Pyridin gelingt in guter Ausbeute,

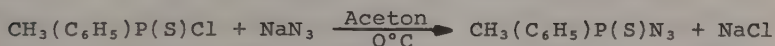


jedoch explodierte das nach Abfiltrieren und Abziehen des Pyridins erhaltene Rohprodukt nach raschem Druckabfall bei  $80^\circ\text{C}$  Oelbadtemperatur, so daß es sich empfiehlt, zur gefahrlosen Reinigung die schonende Kurzwegdestillation durchzuführen. Dabei erhält man in annähernd quantitativer Ausbeute eine farblose, viskose Flüssigkeit. Diese mischt sich sehr gut mit polaren und aromatischen, aprotischen Lösungsmitteln wie Chloroform und Benzol, sehr schlecht dagegen mit unpolaren Solventien wie Pentan und Tetrachlorkohlenstoff; das Azid

ist schlagunempfindlich und verbrennt schnell in der offenen Flamme. Aufgrund ihres im Vergleich zu den Methyl- und Äthylverbindungen niedrigeren Dampfdruckes ist der Geruch nach Phosphin wesentlich weniger ausgeprägt, zumal Oxoverbindungen durch die geringere Hydrolyseanfälligkeit weniger geruchsintensiv sind.

Methylphenylthiophosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{S})\text{N}_3$

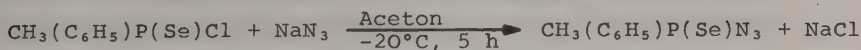
Löst man Methylphenylthiophosphinsäurechlorid (11, 17) in Aceton und setzt es bei  $0^\circ\text{C}$  mit einem Ueberschuß an Natriumazid um, so erhält man in sehr guter Ausbeute das entsprechende Azid:



Nach der Aufarbeitung verbleibt eine dunkelgelbe Substanz. Nach einer Hochvakuum-Kurzwegdestillation fällt das Azid als farblose, hochviskose Flüssigkeit an, die gegen Schlag und offene Flamme unempfindlich ist. Das Lösungsverhalten gleicht dem der analogen Sauerstoffverbindung.

Methylphenylselenophosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

Die schon beim Methylphenylphosphinsäureazid beobachtete Instabilität tritt hier verstärkt auf, so daß sowohl die Darstellung aus Methylphenylselenophosphinsäurechlorid und Natriumazid in Aceton als auch die Reinigung des Azids bei  $-20^\circ\text{C}$  durchgeführt wird, um das Methylphenylselenophosphinsäureazid in noch guter Ausbeute zu erhalten.

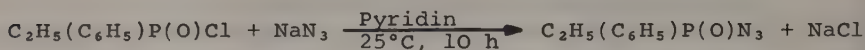


Das nach Abfiltrieren des Natriumchlorids und Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird zur weiteren Reinigung einer Tieftemperaturumkristallisation in Aceton unterworfen. Methylphenylselenophosphinsäureazid ist ein schwach gelbgrün gefärbtes viskoses Öl, das bei Berührung mit Luft und Licht sofort rotes Selen ausscheidet. Das Azid verbrennt sehr lebhaft in der Flamme unter Zurücklassen von

rotem Selen; die Löslichkeit ist sowohl in Aceton als auch Chloroform bei - 20°C sehr gut.

Aethylphenylphosphinsäureazid  $C_2H_5(C_6H_5)P(O)N_3$

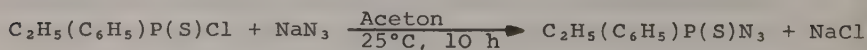
Nach einer angemessenen Reaktionszeit erhält man bei der Umsetzung von Aethylphenylphosphinsäurechlorid (19) mit Natriumazid in Pyridin in guter Ausbeute das entsprechende Azid



Das nach der Aufarbeitung gewonnene Rohprodukt ergibt bei der anschließenden Hochvakuum-Kurzwegdestillation eine farblose und sehr viskose Flüssigkeit, die weder auf Schlag explodiert, noch in der offenen Flamme verpufft. Aethylphenylphosphinsäureazid ist sehr gut in aromatischen und polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie Benzol und Chloroform löslich, mischt sich aber nur sehr schlecht mit unpolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff; bei mehrstündigem Stehen an der Luft ist keine Veränderung zu beobachten.

Aethylphenylthiophosphinsäureazid  $C_2H_5(C_6H_5)P(S)N_3$

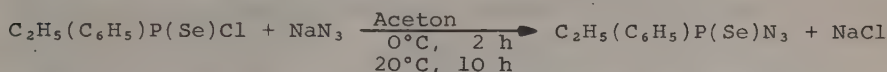
Aethylphenylthiophosphinsäureazid kann in sehr guter Ausbeute durch Reaktion des analogen Chlorids mit Natriumazid in Aceton bei Zimmertemperatur dargestellt werden.



Die nach der Aufarbeitung durchgeführte Hochvakuum-Kurzwegdestillation liefert eine farblose, hochviskose Flüssigkeit, die ähnlich wie die analoge Oxoverbindung bemerkenswert luftstabil, jedoch sehr hydrolyseempfindlich ist. Auch das Aethylphenylthiophosphinsäureazid kann weder durch Schlag noch durch rasches Erhitzen mit der offenen Flamme zur Detonation gebracht werden. Im Löslichkeitsverhalten gleicht sie dem Aethylphenylphosphinsäureazid.

Aethylphenylselenophosphinsäureazid  $C_2H_5(C_6H_5)P(Se)N_3$

Um gute Ausbeuten bei der Darstellung des Aethylphenylselenophosphinsäureazids aus dem entsprechenden Chlorid und Natriumazid zu erhalten, muß die Reaktion bei einer Temperatur um  $0^\circ C$  durchgeführt werden.



Das Aethylphenylselenophosphinsäureazid wird nach Abfiltrieren des Natriumchlorids und Abziehen des Acetons durch Hochvakuum-Kurzwegdestillation gereinigt. Man erhält eine schwach gelbe, hochviskose Flüssigkeit, die zwar immer noch bei Luftzutritt Selen ausscheidet, jedoch ist die Reaktion längst nicht mehr so schnell wie bei den niederen Selenophosphinsäureaziden. Auf Schlag reagiert das Aethylphenylselenophosphinsäureazid ebensowenig wie auf Erhitzen mit der offenen Flamme. Für sein Löslichkeitsverhalten gilt das bei der analogen Oxo- bzw. Thioverbindung Beschriebene.

Nachdem bei den symmetrischen Phosphinsäureaziden schon die Monomolekularität der Verbindungen durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol bewiesen war (1), wurde der monomolekulare Charakter der oben genannten Substanzen, der durch die Massenspektren ebenfalls bewiesen war, nur anhand von Stichproben nachgeprüft und bestätigt.

### C Massenspektroskopischer Teil

Die aus den bereits vorhandenen Massenspektren (1, 1a) der Dialkyloxo- und -thiophosphinsäureazide erkannten Merkmale sind im wesentlichen:

- a) der monomere Charakter der Verbindungen,
- b) das Auftreten eines  $M+16$  bzw.  $M+29$  Peaks in den Dimethyl- bzw. Diäthyloxo-Aziden und
- c) das aufgefächerte Zerfallschema.

Im folgenden soll nun anhand der Massenspektren der Seleno- verbindungen, der gemischten Alkylverbindungen (MeEt, MePh und EtPh) und einiger deuterierter Verbindungen gezeigt werden, wie sich diese in das oben gewonnene Bild einfügen und die in (1, 1a) getroffenen Zuordnungen erhärten.

Außer dem Vergleich mit der Vielfalt eigener Daten konnte auch hier nur auf die Spektren des Dimethylphosphinsäurechlorids  $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  (20), Trimethylphosphinoxids  $\text{Me}_3\text{PO}$  (21), Triäthylphosphins  $\text{Et}_3\text{P}$  (22), Diphenylphosphinsäurechlorids  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  (23), Diphenylthiophosphinsäurechlorids  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$  (23), Triphenylphosphinoxids  $\text{Ph}_3\text{PO}$  (24) und des Triphenylthiophosphins  $\text{Ph}_3\text{PS}$  (24) sowie der inzwischen veröffentlichten eingehenden Untersuchungen bei gemischten dreiwertigen Phosphoralkylarylverbindungen wie  $\text{Me}_2\text{PhP}$ ,  $\text{MePh}_2\text{P}$  und  $\text{MeEtPhP}$  (25) zurückgegriffen werden.

Eine Zuordnung fast aller entstehenden Fragmente sowohl bei den gemischten Dialkyl- und Alkylarylphosphinsäureaziden ist leicht möglich, zumal die Zuordnung bei Bruchstücken der Thioverbindungen, die Schwefel enthalten und mit relativen Intensitäten von 20 % an aufwärts erscheinen, durch das dem Schwefel eigene Isotopenverhältnis von  $^{32}\text{S}:^{34}\text{S} = 95:4$  erleichtert wird. Eine noch größere Vereinfachung wird durch die zahlreichen Isotope des Selen ( $^{74}\text{Se} = 0,9\%$ ,  $^{76}\text{Se} = 9,5\%$ ,  $^{77}\text{Se} = 8,3\%$ ,  $^{78}\text{Se} = 24,0\%$ ,  $^{80}\text{Se} = 48\%$ ,  $^{82}\text{Se} = 9,3\%$ ) (26) erreicht, wobei in den folgenden Fragmentierungsschemata jeweils nur die m/e-Werte der Hauptisotope wie  $^{32}\text{S}$  und  $^{80}\text{Se}$  aufgeführt werden.

Alle Massenspektren dieser Arbeit wurden mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV aufgenommen.

Das Einfüllen der Substanzen erfolgte bei den leichtflüchtigen über den direkten Probeneinlass, während die schwerer flüchtigen, Phenylgruppen enthaltenden Phosphinsäureazide über die Schubstange in einem Goldtiegel in das Gerät gebracht wurden.

Aus Gründen der Uebersichtlichkeit werden in den folgenden Tabelle nur solche  $m/e$ -Werte mit mindestens 2,5 % relativer Intensität angeführt. Die wesentlichen Merkmale der im folgenden einzeln diskutierten Massenspektren sollen auf Seite 59 zusammengefaßt werden.

Tabelle 1: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Dimethylphosphinsäure-chlorid-Massenspektrums;  $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$

| m/e | relative Intensität/ % | Zuordnung                                                                        |
|-----|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 27  | 5,5                    | $\text{C}_2\text{H}_3$                                                           |
| 29  | 4,2                    | $\text{C}_2\text{H}_5$                                                           |
| 33  | 2,7                    | $\text{H}_2\text{P}$                                                             |
| 35  | 13,2                   | $^{35}\text{Cl}$                                                                 |
| 36  | 98,3                   | $\text{H}^{35}\text{Cl}$                                                         |
| 37  | 4,3                    | $^{37}\text{Cl}$                                                                 |
| 38  | 33,1                   | $\text{H}^{37}\text{Cl}$                                                         |
| 44  | 3,3                    | $\text{HCP}$                                                                     |
| 45  | 12,0                   | $\text{H}_2\text{CP}$                                                            |
| 46  | 5,1                    | $\text{CH}_3\text{P}$                                                            |
| 47  | 62,7                   | $\text{P}=\text{O}$ , $\text{CH}_3\text{PH}$                                     |
| 48  | 2,8                    | $\text{HP}=\text{O}$ , $\text{CH}_3\text{PH}_2$                                  |
| 49  | 13,9                   | $\text{H}_2\text{P}=\text{O}$                                                    |
| 61  | 2,6                    | $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ , $\text{CH}_2\text{P}=\text{O}$                       |
| 62  | 3,3                    | $\text{CH}_3\text{P}=\text{O}$                                                   |
| 63  | 5,6                    | $\text{CH}_3(\text{H})\text{P}=\text{O}$ , $\text{CH}_3\text{POH}$               |
| 76  | 4,3                    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{P}=\text{O}$                                      |
| 77  | 100,0                  | $(\text{CH}_3)_2\text{P}=\text{O}$                                               |
| 83  | 7,1                    |                                                                                  |
| 91  | 3,1                    | $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2$                                                     |
| 97  | 71,6                   | $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})^{35}\text{Cl}$                                    |
| 98  | 9,4                    | $\text{CH}_3(\text{H})\text{P}(\text{O})^{35}\text{Cl}$ , (97: $^{13}\text{C}$ ) |
| 99  | 23,8                   | (97: $^{37}\text{Cl}$ )                                                          |
| 100 | 6,6                    | (98: $^{37}\text{Cl}$ )                                                          |
| 112 | 68,0                   | $\text{M}^+(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})^{35}\text{Cl}$                      |
| 114 | 22,2                   | $\text{M}^+(112: ^{37}\text{Cl})$                                                |

Tabelle 2: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Perdeuterodimethylphosphinsäurechlorid-d<sub>6</sub>-Massenspektrums; Me<sub>2</sub>P(O)Cl-d<sub>6</sub>

| m/e | relative Intensität/ % | Zuordnung                                                            |
|-----|------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 30  | 3,2                    | C <sub>2</sub> D <sub>3</sub>                                        |
| 35  | 5,3                    | <sup>35</sup> Cl, D <sub>2</sub> P                                   |
| 37  | 34,9                   | <sup>37</sup> Cl, D <sup>35</sup> Cl                                 |
| 39  | 9,9                    | D <sup>37</sup> Cl                                                   |
| 45  | 7,3                    | DCP                                                                  |
| 47  | 76,3                   | P=O, D <sub>2</sub> CP                                               |
| 49  | 5,9                    | DP=O, CD <sub>3</sub> P                                              |
| 51  | 19,4                   | D <sub>2</sub> P=O                                                   |
| 65  | 3,2                    | CD <sub>3</sub> P=O                                                  |
| 82  | 4,9                    | (83: <sup>1</sup> H)                                                 |
| 83  | 100,0                  | (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P=O                                  |
| 97  | 11,0                   | (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>                      |
| 99  | 4,5                    | (100: <sup>1</sup> H)                                                |
| 100 | 52,2                   | CD <sub>3</sub> P(O) <sup>35</sup> Cl                                |
| 102 | 16,5                   | (100: <sup>37</sup> Cl)                                              |
| 112 | 9,7                    |                                                                      |
| 118 | 52,7                   | M <sup>+</sup> (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P(O) <sup>35</sup> Cl |
| 120 | 17,1                   | M <sup>+</sup> (118: <sup>37</sup> Cl)                               |

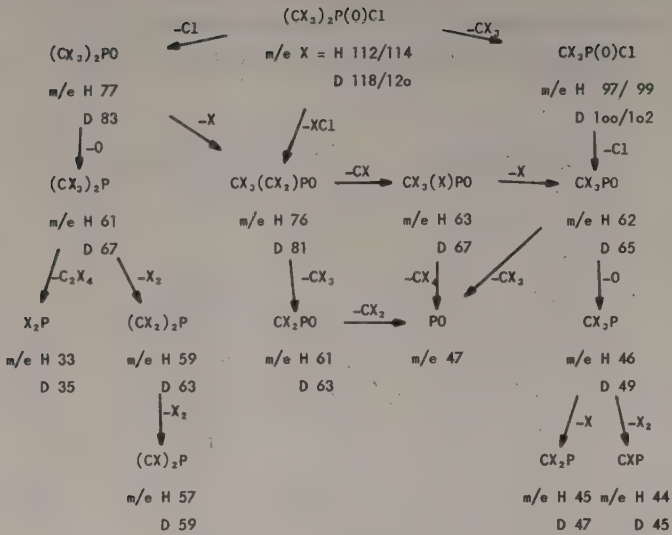


Abbildung 1: Fragmentierungsschema des Dimethylphosphin-säurechlorids und des Dimethylphosphin-säurechlorids- $d_6$

Dimethylphosphinsäurechlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  und  
Dimethylphosphinsäurechlorid- $\text{d}_6$   $(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$

Die beiden Verbindungen zeigen in ihrem Fragmentierungsverhalten eine sehr große Ähnlichkeit, wie aus dem in Abb. 1 gezeigten Fragmentierungsschema ersichtlich ist. Bedingt durch diese große Ähnlichkeit kann eine sichere Zuordnung erfolgen.

In der Hauptsache verläuft die Fragmentierung auf zwei Wegen: Abspaltung eines Chlor- bzw. eines Methylrestes, wobei ersteres bevorzugt ist (Basispeak mit 100 % relativer Häufigkeit, Fragment:  $(\text{CH}_3)_2\text{PO}$  bzw.  $(\text{CD}_3)_2\text{PO}$ ).

Als weitere sehr stabile Fragmente tauchen  $\text{H}_2\text{PO}$ ,  $\text{PO}$  und  $\text{CH}_2\text{P}$  und ihre deuterierten Analoga auf. Außerdem fällt auf, daß die Tendenz zur Rekombination oder Abspaltung von  $\text{HCl}$  bzw.  $\text{DCl}$  sehr unterschiedlich ist.

In Tabelle 1 und 2 (Seite 16, 17) sind die Massenzahlen der Bruchstücke aus den Massenspektren des Dimethylphosphinsäurechlorids und der analogen deuterierten Verbindung sowie deren Zuordnungen aufgelistet.

Tabelle 3: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Dimethylthiophosphin-säurechlorid-Massenspektrums;  $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$

| m/e | relative Intensitäten/ % | Zuordnung                                                   |
|-----|--------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 44  | 3,8                      | HCP                                                         |
| 45  | 24,6                     | $\text{H}_2\text{CP}$                                       |
| 46  | 2,9                      | $\text{CH}_3\text{P}$                                       |
| 47  | 5,9                      | $\text{CH}_3\text{PH}$                                      |
| 49  | 2,9                      | $\text{CH}_3\text{PH}_3$                                    |
| 57  | 5,6                      | $(\text{CH})_2\text{P}$                                     |
| 59  | 6,5                      | $(\text{CH}_2)_2\text{P}$                                   |
| 61  | 2,6                      | $(\text{CH}_3)_2\text{P}$                                   |
| 63  | 17,5                     | P-S                                                         |
| 65  | 32,1                     | $\text{H}_2\text{PS}$                                       |
| 67  | 4,8                      | $\text{H}_3\text{PSH}$ , (65: $^{34}\text{S}$ )             |
| 75  | 3,2                      | CPS                                                         |
| 77  | 19,2                     | $\text{CH}_2\text{PS}$                                      |
| 78  | 7,1                      | $\text{CH}_3\text{PS}$                                      |
| 81  | 7,8                      | $\text{CH}_3\text{P}^{35}\text{Cl}$                         |
| 83  | 2,5                      | (81: $^{37}\text{Cl}$ )                                     |
| 93  | 90,7                     | $(\text{CH}_3)_2\text{PS}$                                  |
| 94  | 2,9                      | $(\text{CH}_3)_2\text{PSH}$                                 |
| 95  | 9,3                      | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{P}^{35}\text{Cl}$            |
| 97  | 3,0                      | (95: $^{37}\text{Cl}$ )                                     |
| 113 | 23,8                     | $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})^{35}\text{Cl}$               |
| 115 | 8,4                      | (113: $^{37}\text{Cl}$ )                                    |
| 128 | 100,0                    | $\text{M}^+(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})^{35}\text{Cl}$ |
| 129 | 2,6                      | (128: $^2\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ )                      |
| 130 | 36,2                     | (128: $^{37}\text{Cl}$ , $^{34}\text{S}$ )                  |

Tab. 4: nur m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des  $^{35}\text{Cl}$ -Isotops. Die Konzentration der  $\text{Guttationssubstanz}$  wird durch die Dauer der Kälteeinwirkung immer stärker herabgesetzt. Das beste Exempel dafür sind die sechs Wochen vernalisierten Pflanzen, die wesentlich schwächer als zwei und vier Wochen vernalisierte Pflanzen guttieren.

| m/e     | relative Intensität, % | Zuordnung                                      |
|---------|------------------------|------------------------------------------------|
| 47      | 5,1                    | $\text{D}_2\text{CP}$                          |
| 59      | 2,6                    | $(\text{CD})_2\text{P}$                        |
| 63      | 15,0                   | $\text{P-S}, (\text{CD}_2)_2\text{P}$          |
| 67      | 23,6                   | $\text{D}_2\text{PS}, (\text{CD}_3)_2\text{P}$ |
| 3.6. 78 | 5,7                    | $\text{CPCl}$                                  |

Der letzte Teil der Arbeit galt der Frage, mit welchen Komponenten die sortenspezifische Guttation in Beziehung steht. Auf Grund der Versuchsergebnisse kann bei acht untersuchten, sich in ihrem Kornertrag unterscheidenden Hafersorten eine eindeutige Korrelation zwischen Guttation, Wachstum und Ertrag festgestellt werden. Die Hafersorte CD mit geringem Kornertrag wächst am schnellsten und guttiert am stärksten. Die Hafersorten EP, TW und PG mit mittlerem Kornertrag, die ziemlich gleichmäßig und ungefähr gleich lang wachsen, guttieren auch ungefähr gleich stark. H.TI und H.BO mit relativ hohem Kornertrag wachsen sehr gleichmäßig und langsam und zeigen eine schwache unregelmäßige Guttation.

Was schon aus den bisherigen Versuchsergebnissen eindeutig hervorging, wird hier erneut bestätigt: Guttation und Wachstum korrelieren miteinander. Erweitert man nun die letzten Untersuchungen, die den Einfluß der Sortenspezifität auf die Guttation ermitteln sollten, um die Komponente Ertrag, so dokumentiert sich die Korrelation zwischen Guttation, Wachstum und Kornertrag folgendermaßen: Pflanzen, die stark wachsen und wenig fruchten, deren vegetative Phase

also ausgeprägter ist als die reproduktive, guttieren stärker als solche, die in der reproduktiven Phase mehr als die vegetative gefördert ist.

Die Beziehung zwischen Ertrag und Guttation der Keimpflanzen könnte demnach nicht nur von theoretischem Interesse sein, sondern würde sich auch für einen Sortentest eignen. Um eine verwertbare Korrelation im oben genannten Sinne herzustellen, müßten jedoch weit mehr Sorten geprüft werden.

# (CX)<sub>1</sub>P. Qualität des Guttations- bzw. Blutungssekretes

Die Stoffliche Artpezifität der Guttationsflüssigkeit wurde bereits 1965 von Schedler et al. nachgewiesen. Sie konnte auch in unseren Experimenten bestätigt werden (vgl. Hafer- und Wintergerste). Als Ergänzung der Guttationsintensitätsmessungen untersuchten wir, inwieweit sich die stoffliche Zusammensetzung der Guttations- und Blutungsflüssigkeit als phytohormon- und kaltebehandelter Pflanzen gegenüber der unbehandelten Pflanzen ändert. Dabei beschränkten wir uns auf den Nachweis von Aminosäuren, die sich in quantitativ und qualitativ spezifischer Auswahl im Guttations- wie auch im Blutungssaft gelöst befinden.

Die Untersuchung des Guttations- bzw. Blutungssaftes mit der eindimensionalen Dünnschichtchromatographie ergab noch kein eindeutiges Ergebnis. Die meisten Flecke im Chromatogramm konnten zwar einer Aminosäure zugeordnet werden, bei einigen war dies jedoch nicht möglich, da die Rf-Werte der untersuchten Flüssigkeiten häufig von denen der Testsubstanzen abwichen. Die

Erklärung hierfür ist in der unterschiedlichen Konzentration der Aminosäuren zu suchen. Vor allem der Blutungssaft enthält teilweise sehr stark konzentrierte Aminosäuren. Die Ergebnisse der Dünnschicht-

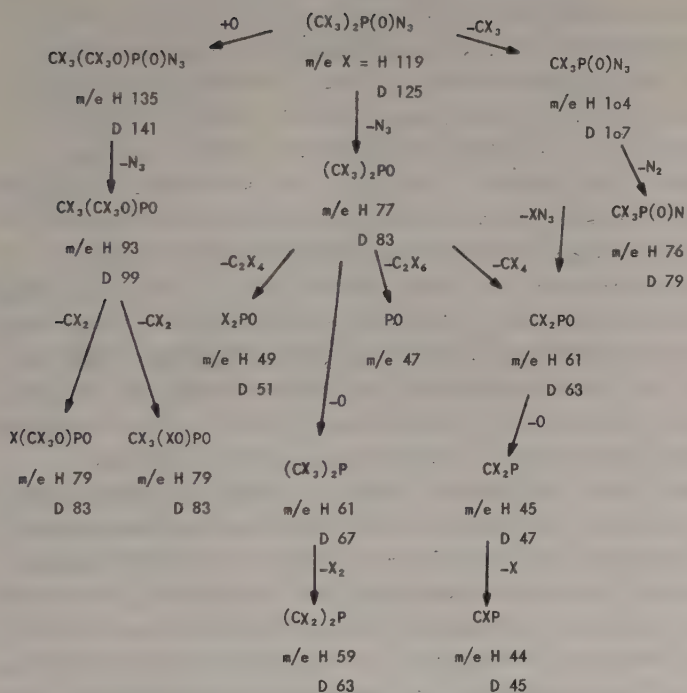
Dimethylthiophosphinsäurechlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$  und  
Dimethylthiophosphinsäurechlorid- $\text{d}_6$   $(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$

Auch bei diesen beiden Verbindungen stimmt das Fragmentierungsschema gut überein. Die Thioverbindungen unterscheiden sich dagegen erheblich von den Oxoverbindungen, da bei ersteren weder  $\text{HCl}$  noch  $\text{DCI}$  entsteht; darüberhinaus kann man eine deutliche Stabilisierung des Fragments  $\text{CH}_2\text{PX}$  bzw.  $\text{CD}_2\text{PX}$  beim Uebergang von O nach S beobachten. Als mögliche Fragmentierungswege kommen bei diesem Verbindungstyp die Abspaltung von Chlor bzw. einer Methylgruppe vor, während noch im geringen Umfang die Eliminierung von Schwefel beobachtet werden kann; dominierend ist jedoch die Abspaltung von Chlor. Im Gegensatz zu den analogen Sauerstoff-Verbindungen ist hier der Molpeak zugleich der Basispeak (100 % relative Intensität), während daneben noch die sehr stabilen Teilchen  $\text{CH}_2\text{PS}$ ,  $\text{H}_2\text{PS}$ ,  $\text{PS}$ ,  $\text{CH}_2\text{P}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{P}$  und ihre Deuteriumanalogen erscheinen.

In Tabelle 3 und 4 (Seite 20, 21) sind die Massenzahlen und Zuordnungen der Bruchstücke aus den Massenspektren des Dimethylthiophosphinsäurechlorids und der analogen perdeuterierten Verbindung aufgelistet.

Tabelle 5: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Perdeuterodimethylphosphinsäureazid-d<sub>6</sub>-Massenspektrums; Me<sub>2</sub>P(O)N<sub>3</sub>-d<sub>6</sub>

| m/e | relative Intensität/ % | Zuordnung                                                         |
|-----|------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 28  | 16,3                   | N <sub>2</sub>                                                    |
| 30  | 8,6                    | C <sub>2</sub> D <sub>3</sub>                                     |
| 43  | 6,3                    | HN <sub>3</sub>                                                   |
| 44  | 100,0                  | DN <sub>3</sub>                                                   |
| 47  | 8,6                    | P=O, D <sub>2</sub> CP                                            |
| 51  | 6,8                    | D <sub>2</sub> P=O                                                |
| 52  | 3,5                    |                                                                   |
| 79  | 4,1                    | (CD <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P=O, CD <sub>3</sub> P(O)N        |
| 83  | 32,1                   | (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P=O                               |
| 84  | 8,0                    |                                                                   |
| 99  | 2,9                    | (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>                   |
| 107 | 3,4                    | CD <sub>3</sub> P(O)N <sub>3</sub>                                |
| 125 | 8,1                    | M <sup>+</sup> (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P(O)N <sub>3</sub> |
| 141 | 4,4                    | CD <sub>3</sub> (CD <sub>3</sub> O)P(O)N <sub>3</sub>             |



**Abbildung 3:** Fragmentierungsschema des Dimethylphosphin-säureazids (1) und des Dimethylphosphin-säureazids- $d_6$

Dimethylphosphinsäureazid  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$  (1) und  
Dimethylphosphinsäureazid- $\text{d}_6$   $(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$

Die Fragmentierung der Dimethylphosphinsäureazide verläuft sehr ähnlich wie die der entsprechenden Chloride. Hauptsächlich wird unter Abspaltung der  $\text{N}_3$ -Gruppe  $(\text{CH}_3)_2\text{PO}$  bzw.  $(\text{CD}_3)_2\text{PO}$  gebildet; in geringem Ausmaß, ähnlich wie bei den Chloriden, wird eine Methylgruppe hier unter Bildung des Bruchstücks  $(\text{CX}_3)\text{P}(\text{O})\text{N}_3$  ( $\text{X} = \text{H}$  bzw.  $\text{D}$ ) eliminiert. Dieses Fragment wird dann weiter unter Abspaltung von molekularem Stickstoff zerlegt. Als Basispeak mit 100 % erscheint im Phosphinsäureazid- $\text{d}_6$  das durch Eliminierung bzw. Rekombination gebildete Fragment  $\text{DN}_3$ , Stickstoffwasserstoffsäure- $\text{d}_1$  und mit nur 32 % relativer Häufigkeit als zweitstärkster Peak das Fragment  $(\text{CD}_3)_2\text{PO}$ , wohingegen die beiden analogen H-Bruchstücke mit jeweils 100 % relativer Intensität die Basispeaks des Dimethylphosphinsäureazids  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$  bilden.

Neben dem  $\text{M}^+$ -Peak erscheint sowohl im Dimethylphosphinsäureazid als auch in der analogen perdeutierten Verbindung ein Fragment höherer Massenzahl ( $\text{M}^+ + 16$ ). Das Zustandekommen eines solchen Teilchens wurde mit der Anlagerung einer Alkylgruppe erklärt (1), da beim Diäthylphosphinsäureazid ein ähnliches Teilchen, nämlich  $\text{M}^+ + 29$ , erscheint und es nahe liegt, eine Rekombination der Ausgangsverbindung mit einer Aethylgruppe unter Bildung der sehr stabilen Phosphoniumverbindung  $[\text{R}_2\text{P}(\text{OR})\text{N}_3]^+$  anzunehmen. Aufgrund des nun auch bei dem deuterierten Phosphinsäureazid erscheinenden  $\text{M}^+ + 16$ -Peaks und nicht eines  $\text{M}^+ + 20$ - oder  $\text{M}^+ + 18$ -Peaks, muß daher angenommen werden, daß es sich bei diesem Teilchen mit der Massenzahl 135 bzw. 141 beim deuterierten Azid um den Verbindungstyp  $\text{CX}_3(\text{CX}_3\text{O})\text{P}(\text{O})\text{N}_3$  handelt, dessen Folgefragmentierungsprodukt  $\text{CX}_3(\text{CX}_3\text{O})\text{PO}$  ( $m/e$  93 bzw. 99) ebenfalls mit geringer Intensität beobachtet werden kann. Auch bei den Phosphinsäureaziden erscheinen die schon bei den entsprechenden Chloriden erwähnten sehr stabilen Fragmentierungsprodukte  $(\text{CX}_3)_2\text{PO}$ ,  $\text{X}_2\text{PO}$  und  $\text{CX}_2\text{P}$ .

In Tabelle 5 (Seite 25) sind die Massenzahlen der Bruchstücke aus dem Massenspektrum des Dimethylphosphinsäureazids-d<sub>6</sub> und deren Zuordnung aufgelistet.

Tabelle 6: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Perdeuterothiophosphinsäure-azid-Massenspektrums;  $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3\text{-d}_6$

| m/e | relative Intensität/ % | Zuordnung                                                |
|-----|------------------------|----------------------------------------------------------|
| 28  | 30,4                   | $\text{N}_2$                                             |
| 30  | 3,3                    | $\text{C}_2\text{D}_3$                                   |
| 32  | 7,3                    | $\text{C}_2\text{D}_4$ , S                               |
| 45  | 3,1                    | CDP, P-N                                                 |
| 46  | 4,9                    |                                                          |
| 47  | 14,4                   | $\text{CD}_2\text{P}$                                    |
| 49  | 2,5                    | $\text{CD}_3\text{P}$                                    |
| 50  | 3,7                    | $\text{CD}_3\text{S}$                                    |
| 59  | 5,0                    | $(\text{CD})_2\text{P}$                                  |
| 63  | 21,8                   | PS, $(\text{CD}_2)_2\text{P}$ , $\text{CD}_3\text{PN}$   |
| 67  | 36,7                   | $\text{D}_2\text{PS}$ , $(\text{CD}_3)_2\text{P}$        |
| 77  | 5,3                    | NPS, CDPS                                                |
| 79  | 3,9                    | $\text{CD}_2\text{PS}$                                   |
| 81  | 7,9                    | $\text{CD}_3\text{PS}$                                   |
| 98  | 3,3                    | $(99: ^1\text{H})$                                       |
| 99  | 60,4                   | $(\text{CD}_3)_2\text{PS}$                               |
| 101 | 2,9                    | $(99: ^{34}\text{S})$                                    |
| 113 | 11,6                   | $(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{N}$              |
| 140 | 4,7                    | $(141: ^1\text{H})$                                      |
| 141 | 100,0                  | $\text{M}^+ (\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$ |
| 142 | 3,9                    | $\text{M}^+ (141: ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N})$         |
| 143 | 4,3                    | $\text{M}^+ (141: ^{34}\text{S})$                        |

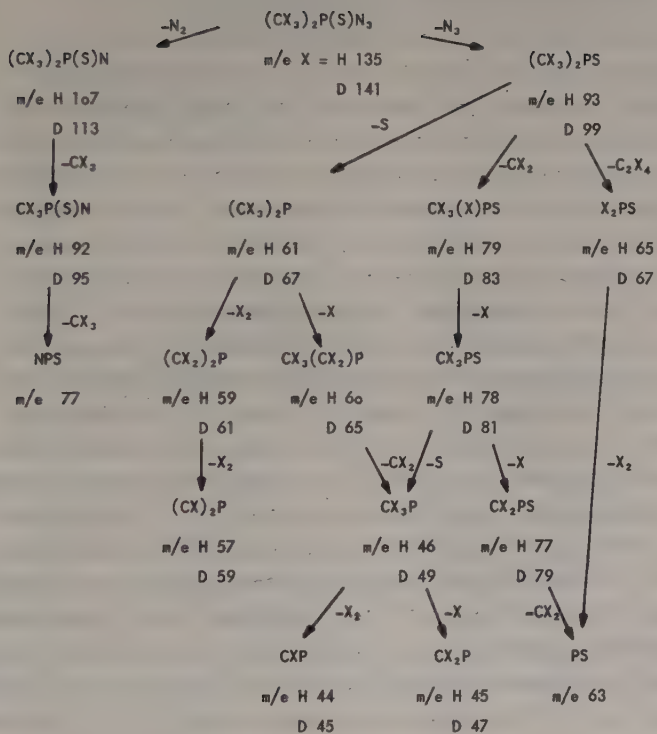


Abbildung 4: Fragmentierungsschema des Dimethylthiophosphin-säureazids (1) und des Dimethylthiophosphin-säureazids- $d_6$ .

Dimethylthiophosphinsäureazid  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$  (1) und  
Dimethylthiophosphinsäureazid- $\text{d}_6$   $(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$

Die große Ähnlichkeit im Fragmentierungsverhalten mit den entsprechenden Chloriden und auch der große Unterschied zwischen Oxo- und Thioverbindungen wird hier wiederum bestätigt. Der Basispeak beider isotoper Thiophosphinsäureazide ist auch zugleich der Molpeak. Des weiteren beobachtet man eine Gabelung in 2 Fragmentierungswege: Abspaltung eines Stickstoffmoleküls bzw. Eliminierung der  $\text{N}_3$ -Gruppe, wobei letzteres begünstigt ist. Die bei den analogen Chloriden beobachtete Abspaltung einer Methylgruppe fehlt hier dagegen vollkommen. Gravierende Unterschiede bei den Häufigkeiten der beobachteten Massenzahlen sprechen dagegen für einen Wechsel im Fragmentierungsverhalten beim Uebergang von der Oxo- zur Thioverbindung, bei der im Gegensatz zu den Phosphinsäure-Aziden und -Chloriden weder die Fragmente Stickstoffwasserstoffsäure noch Chlorwasserstoff zu beobachten sind. Die auch schon beim Thiophosphinsäurechlorid beobachtete Abspaltung von Schwefel wird auch beim Azid neben dem Auftreten der anderen Bruchstücke  $\text{CX}_2\text{P}$ ,  $\text{PS}$ ,  $\text{X}_2\text{PS}$  und  $(\text{CX}_3)_2\text{P}$  gefunden. Das schon vorher erwähnte Isotopen-Aufspaltungsmuster  $^{32}\text{S}:^{34}\text{S}$  der Schwefelverbindungen im Verhältnis 95 : 4 kann in guter Uebereinstimmung mit früher gemessenen Massenspektren (1) beobachtet werden.

In Tabelle 6 (Seite 28 ) sind die Massenzahlen der Bruchstücke aus dem Massenspektrum des Dimethylthiophosphinsäureazids- $\text{d}_6$  und deren Zuordnungen aufgelistet.

Dimethylselenophosphinsäureazid  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

Das Fragmentierungsverhalten des Dimethylselenophosphinsäureazids ist dem der entsprechenden Thioverbindung sehr ähnlich. Zunächst findet stark bevorzugt die Abspaltung der  $\text{N}_3$ -Gruppe statt, während die Eliminierung eines Stickstoffmoleküls in wesentlich geringerem Umfang auftritt. Wie schon bei der Thioverbindung (1) beobachtet, erscheint bei der Zerlegung des Dimethylselenophosphinsäureazid-Moleküls im Massenspektrometer kein Bruchstück, das auf eine Abspaltung einer Methyl-

Tabelle 7: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Dimethylselenophosphinsäureazid-Massenspektrums;  $\text{Me}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

| m/e | relative<br>Intensität/ % | Zuordnung                                                       |
|-----|---------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 28  | 5,1                       | $\text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_4$                              |
| 45  | 4,8                       | $\text{CH}_2\text{P}$                                           |
| 46  | 2,7                       | $\text{CH}_3\text{P}$                                           |
| 59  | 3,9                       | $(\text{CH}_2)_2\text{P}$                                       |
| 60  | 4,5                       | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{P}$                              |
| 109 | 1,8                       | $\text{P}-^{78}\text{Se}$                                       |
| 111 | 4,2                       | $\text{P}-^{80}\text{Se}, \text{H}_2\text{P}-^{78}\text{Se}$    |
| 113 | 4,8                       | $\text{P}-^{82}\text{Se}, \text{H}_2\text{P}-^{80}\text{Se}$    |
| 139 | 3,0                       | $(141: ^{78}\text{Se})$                                         |
| 141 | 8,9                       | $(\text{CH}_3)_2\text{P}^{80}\text{Se}$                         |
| 155 | 2,6                       | $(\text{CH}_3)_2\text{P}(^{80}\text{Se})\text{N}$               |
| 179 | 2,2                       | $(183: ^{76}\text{Se})$                                         |
| 180 | 1,9                       | $(183: ^{77}\text{Se})$                                         |
| 181 | 9,1                       | $(183: ^{78}\text{Se})$                                         |
| 183 | 19,0                      | $\text{M}^+ (\text{CH}_3)_2\text{P}(^{80}\text{Se})\text{N}_3,$ |
| 185 | 2,1                       | $(183: ^{82}\text{Se})$                                         |

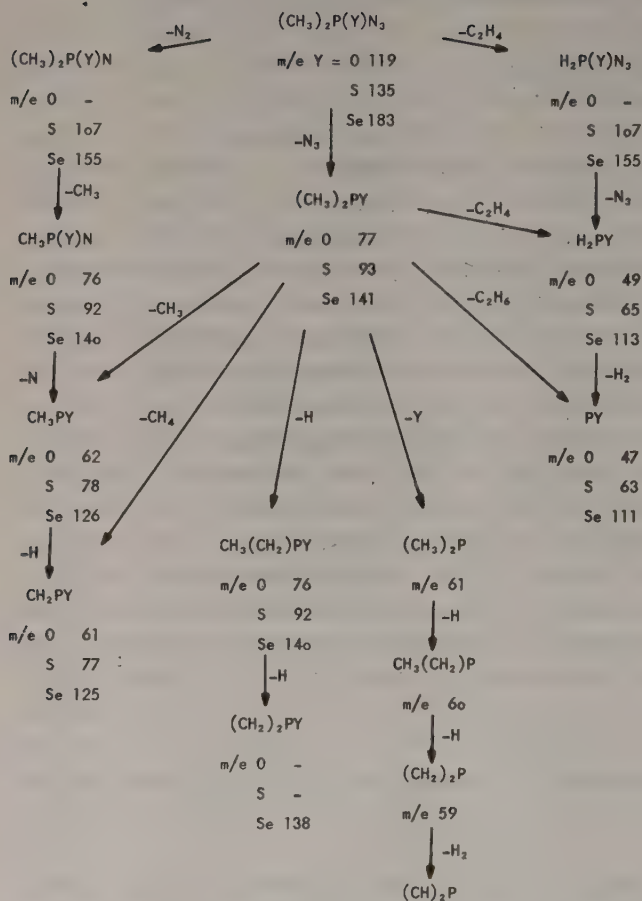


Abbildung 5: Fragmentierungsschema der Dimethylphosphinsäureazide  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{Y})\text{N}_3$ ,  $[\text{Y} = \text{O} (1), \text{S} (1) \text{ und } \text{Se}]$

gruppe aus dem ganzen Molekül hindeutet.

Das durch Verlust der  $N_3$ -Gruppierung entstandene Bruchstück wird auch hier in der bei der Thioverbindung beobachteten Art und Weise weiter abgebaut. Bevorzugt wird Äthylen eliminiert, welches neben molekularem Stickstoff mit der Massenzahl  $m/e = 28$  erscheint. Das dabei entstehende Fragment  $H_2PSe$  findet man neben  $CH_3PSe$ ,  $PSe$  und  $(CH_3)_2PSe$  als eines der stabilsten Bruchstücke. Ebenso wie bei der Thioverbindung - und im Gegensatz zur Oxoverbindung - fehlt hier das durch Rekombination oder durch Abspaltung nach vorheriger intramolekularer Umlagerung gebildete Teilchen mit der Massenzahl  $m/e = 43$  -Stickstoffwasserstoffsäure-.

In Tabelle 7 (Seite 31) sind die Massenzahlen der Bruchstücke aus dem Massenspektrum des Dimethylselenophosphinsäureazids und ihre Zuordnungen aufgelistet.

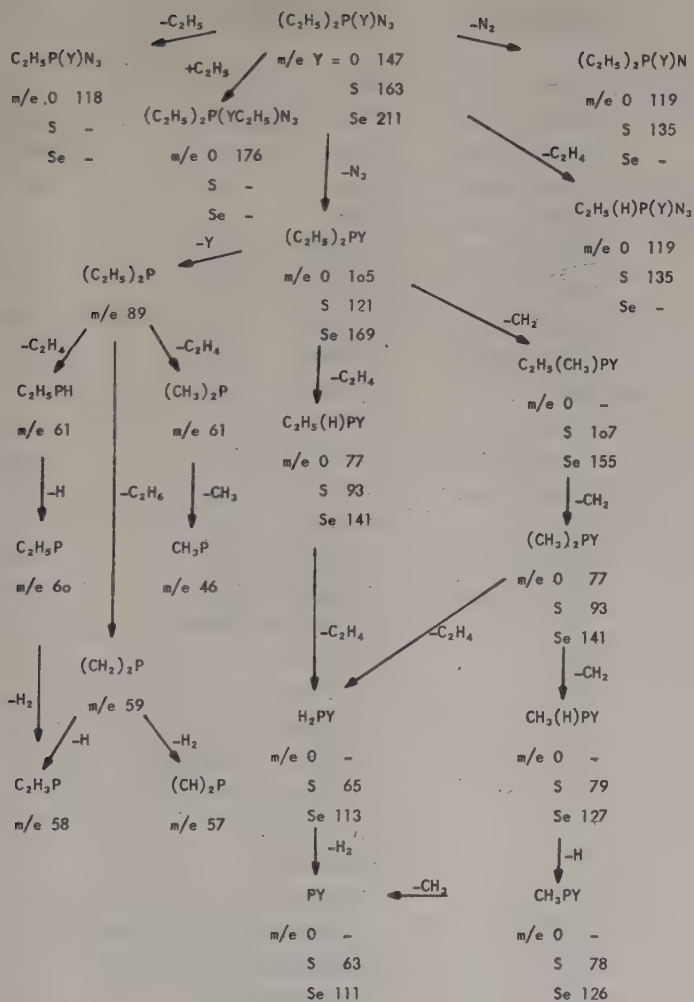
#### Diäthylselenophosphinsäureazid $(C_2H_5)_2P(Se)N_3$

Während bei der analogen Oxo- bzw. Thioverbindung mehrere Fragmentierungsmöglichkeiten des Molekülions beobachtet werden (1), - Abspaltung eines Stickstoffmoleküls und/oder Äthylen  $C_2H_4$  und der  $N_3$ -Gruppierung - wird hier zunächst aus dem Molekülion nur die  $N_3$ -Gruppe abgespalten, bevor die weitere Bruchstückbildung einsetzt; dabei fällt, was schon bei den Dimethylphosphinsäureaziden zu beobachten war, die große Ähnlichkeit der Thio- mit der Selenoverbindung im Fragmentierungsverhalten auf, wie aus dem gemeinsamen Fragmentierungsschema der Diäthylphosphinsäureazide in Abb. 6 hervorgeht. Der deutlichste Unterschied zu den Dimethylthio- und -selenophosphinsäureaziden, bei denen die Massenzahl  $m/e = 43$  (Stickstoffwasserstoffsäure) völlig fehlt, ist das Erscheinen dieses Peaks bei allen Diäthylphosphinsäureaziden (1) mit erheblicher relativer Häufigkeit, hier sogar als Basispeak mit 100 %.

In Tabelle 8 (Seite 34) sind die Massenzahlen der Bruchstücke aus dem Massenspektrum des Diäthylselenophosphinsäureazids und ihre Zuordnungen aufgelistet.

Tabelle 8: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Diäthylselenophosphinsäureazid-Massenspektrums;  $\text{Et}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

| m/e | relative Intensität/ % | Zuordnung                                                               |
|-----|------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 15  | 4,5                    | $\text{CH}_3$                                                           |
| 26  | 2,5                    | $\text{C}_2\text{H}_2$                                                  |
| 27  | 11,2                   | $\text{C}_2\text{H}_3$                                                  |
| 28  | 5,2                    | $\text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_4$                                      |
| 29  | 7,5                    | $\text{C}_2\text{H}_5$                                                  |
| 31  | 4,7                    | P                                                                       |
| 41  | 4,6                    | $\text{C}_3\text{H}_5$                                                  |
| 43  | 100,0                  | $\text{HN}_3$                                                           |
| 46  | 9,9                    | $\text{CH}_3\text{P}$                                                   |
| 56  | 2,9                    | $\text{C}_2\text{PH}$                                                   |
| 58  | 10,8                   | $\text{C}_2\text{H}_3\text{P}$                                          |
| 59  | 91,0                   | $\text{C}_2\text{H}_4\text{P}$                                          |
| 101 | 9,9                    | $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PN}$                                     |
| 111 | 3,0                    | $\text{P}-^{80}\text{Se}, \text{H}_2\text{P}-^{78}\text{Se}$            |
| 113 | 2,5                    | $\text{H}_2\text{P}-^{80}\text{Se}, \text{P}-^{82}\text{Se}$            |
| 126 | 4,7                    | $\text{CH}_3\text{P}-^{80}\text{Se}$                                    |
| 169 | 5,0                    | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-^{80}\text{Se}$                       |
| 207 | 1,2                    | $(211: ^{76}\text{Se})$                                                 |
| 208 | 1,0                    | $(211: ^{77}\text{Se})$                                                 |
| 209 | 4,1                    | $(211: ^{78}\text{Se})$                                                 |
| 211 | 11,2                   | $\text{M}^+ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(^{80}\text{Se})\text{N}_3$ |
| 213 | 1,1                    | $(211: ^{82}\text{Se})$                                                 |



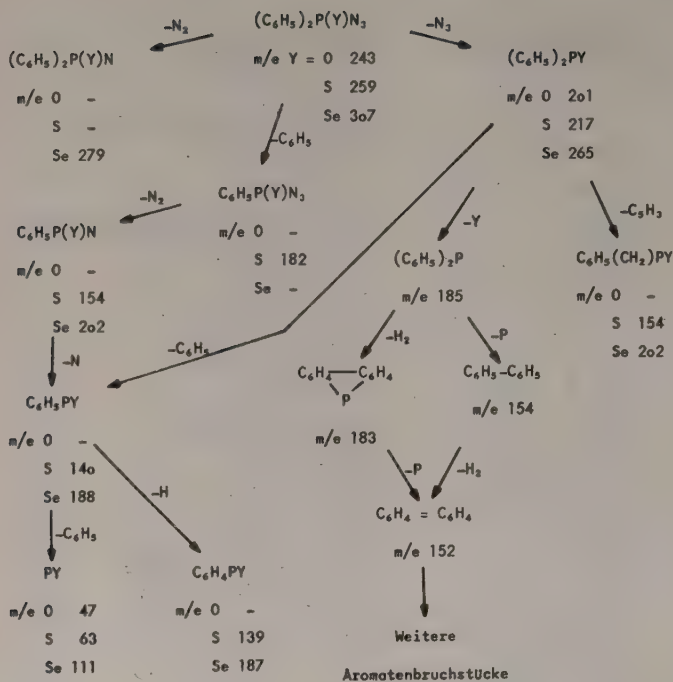
**Abbildung 6:** Fragmentierungsschema der Diäthylphosphinsäureazide  $(C_2H_5)_2P(Y)N_3$ ,  $[Y = O (1), S (1) \text{ und } Se]$

Tabelle 9: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Diphenylphosphinsäure-azid-Massenspektrums;  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

| m/e | relative Intensität/ % | Zuordnung                                                                                             |
|-----|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 27  | 2,6                    | $\text{C}_2\text{H}_3$                                                                                |
| 28  | 17,8                   | $\text{N}_2$ , $\text{C}_2\text{H}_4$                                                                 |
| 39  | 5,5                    | $\text{C}_3\text{H}_3$                                                                                |
| 43  | 15,6                   | $\text{HN}_3$                                                                                         |
| 45  | 4,4                    | CHP                                                                                                   |
| 46  | 3,0                    | $\text{CH}_2\text{P}$                                                                                 |
| 50  | 4,1                    | $\text{C}_4\text{H}_2$                                                                                |
| 51  | 25,2                   | $\text{C}_4\text{H}_3$                                                                                |
| 57  | 3,0                    | $\text{C}_2\text{H}_3\text{P}$                                                                        |
| 58  | 3,8                    | $\text{C}_2\text{H}_4\text{P}$                                                                        |
| 63  | 2,7                    | $\text{C}_5\text{H}_3$                                                                                |
| 65  | 2,6                    | $\text{C}_5\text{H}_5$                                                                                |
| 77  | 42,9                   | $\text{C}_6\text{H}_5$                                                                                |
| 78  | 4,6                    | $\text{C}_6\text{H}_6$                                                                                |
| 81  | 2,8                    | $\text{C}_4\text{H}_2\text{P}$                                                                        |
| 107 | 22,1                   | $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}$ , $\text{P}-^{76}\text{Se}$                                            |
| 108 | 3,1                    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ , $\text{P}-^{77}\text{Se}$                                            |
| 109 | 3,0                    | $\text{P}-^{78}\text{Se}$                                                                             |
| 111 | 6,5                    | $\text{P}-^{80}\text{Se}$                                                                             |
| 113 | 1,1                    | $\text{P}-^{82}\text{Se}$                                                                             |
| 122 | 100,0                  | $\text{C}_6\text{H}_5\text{PN}$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCH}_2$ , $\text{C}_7\text{H}_7\text{P}$ |
| 123 | 7,0                    | (122: $^2\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ )                                                                |
| 152 | 8,6                    | $\text{C}_6\text{H}_4=\text{C}_6\text{H}_4$                                                           |
| 157 | 4,8                    | $\text{C}_6\text{H}_5=\text{Se}$                                                                      |
| 183 | 51,2                   | $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}$ , $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}-^{76}\text{Se}$                    |
| 184 | 6,8                    | (183: $^2\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}-^{77}\text{Se}$                  |
| 185 | 29,4                   | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ , $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}-^{78}\text{Se}$                    |
| 186 | 3,9                    | (185: $^2\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ )                                                                |
| 187 | 9,2                    | $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}-^{80}\text{Se}$                                                         |

Forts. Tab. 9

| m/e | relative<br>Intensität/ % | Zuordnung                                                                                                                                                                      |
|-----|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 198 | 7,9                       | (202: <sup>76</sup> Se), C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P(N)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                                                                                       |
| 199 | 3,7                       | (202: <sup>77</sup> Se)                                                                                                                                                        |
| 200 | 5,0                       | (202: <sup>78</sup> Se)                                                                                                                                                        |
| 202 | 10,7                      | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> P- <sup>80</sup> Se, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> )P- <sup>80</sup> Se,<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P(N) <sup>80</sup> Se |
| 204 | 1,7                       | (202: <sup>82</sup> Se)                                                                                                                                                        |
| 263 | 2,4                       | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P <sup>78</sup> Se                                                                                                               |
| 265 | 4,8                       | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P <sup>80</sup> Se                                                                                                               |
| 277 | 3,2                       | (279: <sup>78</sup> Se)                                                                                                                                                        |
| 279 | 6,4                       | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(N) <sup>80</sup> Se                                                                                                            |
| 303 | 3,8                       | (307: <sup>76</sup> Se)                                                                                                                                                        |
| 304 | 3,6                       | (307: <sup>77</sup> Se)                                                                                                                                                        |
| 305 | 10,1                      | (307: <sup>78</sup> Se)                                                                                                                                                        |
| 307 | 20,7                      | M <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P( <sup>80</sup> Se)N <sub>3</sub>                                                                                |
| 308 | 2,8                       | (307: <sup>2</sup> H, <sup>13</sup> C, <sup>15</sup> N)                                                                                                                        |
| 309 | 3,6                       | (307: <sup>82</sup> Se)                                                                                                                                                        |



**Abbildung 7:** Fragmentierungsschema der Diphenylphosphin-säureazide  $(C_6H_5)_2P(Y)N_3$ ,  $[Y = O$  (1a), S (1a) und Se]

Diphenylselenophosphinsäureazid  $(C_6H_5)_2P(Se)N_3$

Auch durch dieses Fragmentierungsschema wird gezeigt, daß alle Oxophosphinsäureazide ein von den Thio- und Selenophosphinsäureaziden abweichendes Fragmentierungsverhalten

besitzen. Im Massenspektrum des Diphenylselenophosphinsäureazids erscheinen jedoch auch größere Unterschiede bei der Bruchstückbildung gegenüber der Thioverbindung. Während das Diphenylthiophosphinsäureazid (1a) im ersten Fragmentierungsschritt sehr leicht unter Abspaltung der  $N_3$ -Gruppierung zerfällt und nur in untergeordnetem Maße eine Phenylgruppe eliminiert, zerfällt das Diphenylselenophosphinsäureazid zu annähernd gleichen Teilen unter Abspaltung eines Stickstoffmoleküls bzw. einer  $N_3$ -Gruppe. Bei dem Fragment mit der Massenzahl  $m/e = 202$  bei der Selen- und  $m/e = 154$  bei der Thioverbindung sollte es sich hauptsächlich um ein Teilchen der Zusammensetzung  $C_6H_5P(Y)N$  handeln und nicht um  $C_6H_5(CH_2)PY$  bzw.  $C_7H_7PY$ , obwohl letztere immer bei den gemischten Phenylalkylphosphinen (25) und Phenylalkylphosphinsäureaziden erscheinen. Bei den Diarylverbindungen könnten solche Bruchstücke entweder nur durch Rekombination aus  $C_6H_5PY$  und  $CH_2$  entstehen oder es müßten Teile eines aromatischen Rings unter Erhalt der Phosphoraromatenverbindung abgespalten werden. Das eine kann aufgrund der geringen Häufigkeit der beiden Partner, das andere aufgrund der energetischen Verhältnisse ausgeschlossen werden. Das Bruchstück  $(C_6H_5)_2PY$  zerfällt nun, indem zunächst die P-Y-Bindung gespalten wird und dann unter Verlust eines Moleküls Wasserstoff die zwei Phenylgruppen miteinander verbunden werden und ein Phosphor enthaltender Fünfring entsteht, der dann in bekannter Weise - Eliminierung des Phosphors und Bildung weiterer Aromatenbruchstücke - durch den Elektronenbeschuß zerschlagen wird (1a, 23).

In Tabelle 9 (Seite 36) sind die Massenzahlen der Bruchstücke aus dem Massenspektrum des Diphenylselenophosphinsäureazids und ihre Zuordnungen aufgelistet.

Tabelle 10: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Methyläthylphosphinsäureazid-Massenspektrums; MeEtP(O)N<sub>3</sub>

| m/e | relative Intensität/ % | Zuordnung                                                                                             |
|-----|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 14  | 26,7                   | CH <sub>2</sub>                                                                                       |
| 15  | 48,2                   | CH <sub>3</sub>                                                                                       |
| 16  | 3,8                    | CH <sub>4</sub>                                                                                       |
| 26  | 4,0                    | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                                                                         |
| 27  | 25,9                   | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>                                                                         |
| 28  | 100,0                  | N <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                                        |
| 29  | 41,6                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                                                         |
| 40  | 14,1                   |                                                                                                       |
| 42  | 18,5                   | N <sub>3</sub>                                                                                        |
| 43  | 100,0                  | HN <sub>3</sub>                                                                                       |
| 44  | 3,6                    | CHP                                                                                                   |
| 45  | 8,0                    | CH <sub>2</sub> P                                                                                     |
| 46  | 21,6                   | CH <sub>3</sub> P                                                                                     |
| 47  | 39,2                   | PO, CH <sub>3</sub> PH                                                                                |
| 48  | 6,4                    | HPO, POH                                                                                              |
| 49  | 5,5                    | H <sub>2</sub> PO, HPOH                                                                               |
| 62  | 9,3                    | CH <sub>3</sub> PO, CH <sub>2</sub> POH                                                               |
| 63  | 73,8                   | CH <sub>3</sub> (H)PO, CH <sub>3</sub> POH                                                            |
| 64  | 3,2                    | CH <sub>3</sub> (H)POH                                                                                |
| 73  | 4,0                    | CH <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                                        |
| 76  | 2,7                    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> PO                                                                      |
| 78  | 7,3                    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> POH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (H)PO                                |
| 79  | 12,8                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (H)POH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> )PO               |
| 83  | 10,5                   |                                                                                                       |
| 90  | 10,3                   | CH <sub>2</sub> P(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , CH <sub>3</sub> P(O)C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |
| 91  | 76,3                   | CH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )PO                                                    |
| 104 | 26,9                   | CH <sub>3</sub> P(O)N <sub>3</sub>                                                                    |
| 105 | 60,2                   | CH <sub>3</sub> (H)P(O)N <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )P(N)O         |
| 118 | 15,0                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> P(O)N <sub>3</sub>                                                      |
| 133 | 11,4                   | M <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )P(O)N <sub>3</sub>                     |
| 162 | 1,3                    | (133: + 29 (Et))                                                                                      |
| 176 | 17,7                   | (133: + 43 (HN <sub>3</sub> ))                                                                        |

Tabelle 11: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Methyläthylthiophosphinsäureazid-Massenspektrums; MeEtP(S)N<sub>3</sub>

| m/e | relative Intensität/ % | Zuordnung                                                                                    |
|-----|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 27  | 4,4                    | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>                                                                |
| 28  | 5,1                    | N <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                               |
| 29  | 6,3                    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                                                |
| 41  | 4,7                    |                                                                                              |
| 43  | 100,0                  | HN <sub>3</sub>                                                                              |
| 45  | 2,7                    | CH <sub>2</sub> P                                                                            |
| 46  | 4,8                    | CH <sub>3</sub> P                                                                            |
| 47  | 4,4                    | CH <sub>3</sub> PH                                                                           |
| 55  | 5,6                    | C <sub>2</sub> P                                                                             |
| 56  | 22,9                   | C <sub>2</sub> HP                                                                            |
| 63  | 5,5                    | PS                                                                                           |
| 78  | 6,4                    | CH <sub>3</sub> PS                                                                           |
| 79  | 10,8                   | CH <sub>3</sub> (H)PS                                                                        |
| 83  | 5,7                    |                                                                                              |
| 93  | 2,6                    | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PS, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (H)PS                      |
| 99  | 3,2                    |                                                                                              |
| 107 | 28,5                   | CH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )PS                                           |
| 121 | 6,4                    | CH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )P(S)N, CH <sub>3</sub> (H)P(S)N <sub>3</sub> |
| 149 | 91,6                   | M <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )P(S)N <sub>3</sub>            |

Tabelle 12: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Methyläthylselenophosphinsäureazid-Massenspektrums; MeEtP(Se)N<sub>3</sub>

| m/e | relative<br>Intensität/ % | Zuordnung                                                                                         |
|-----|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 26  | 4,7                       | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                                                                     |
| 27  | 4,7                       | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>                                                                     |
| 28  | 75,4                      | N <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                                    |
| 29  | 4,6                       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                                                     |
| 42  | 2,8                       | N <sub>3</sub>                                                                                    |
| 43  | 100,0                     | HN <sub>3</sub>                                                                                   |
| 46  | 4,6                       | CH <sub>3</sub> P                                                                                 |
| 56  | 6,3                       | C <sub>2</sub> HP                                                                                 |
| 109 | 0,9                       | P- <sup>78</sup> Se                                                                               |
| 111 | 1,9                       | P- <sup>80</sup> Se, H <sub>2</sub> P- <sup>78</sup> Se                                           |
| 113 | 0,9                       | P- <sup>82</sup> Se, H <sub>2</sub> P- <sup>80</sup> Se                                           |
| 124 | 1,3                       | CH <sub>3</sub> P- <sup>78</sup> Se                                                               |
| 126 | 2,5                       | CH <sub>3</sub> P- <sup>80</sup> Se                                                               |
| 153 | 2,3                       | CH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )P- <sup>78</sup> Se                               |
| 155 | 4,7                       | CH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )P- <sup>80</sup> Se                               |
| 193 | 1,7                       | (197: <sup>76</sup> Se)                                                                           |
| 194 | 1,4                       | (197: <sup>77</sup> Se)                                                                           |
| 195 | 4,8                       | (197: <sup>78</sup> Se)                                                                           |
| 197 | 10,0                      | M <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )P( <sup>80</sup> Se)N <sub>3</sub> |
| 199 | 1,5                       | (197: <sup>82</sup> Se)                                                                           |

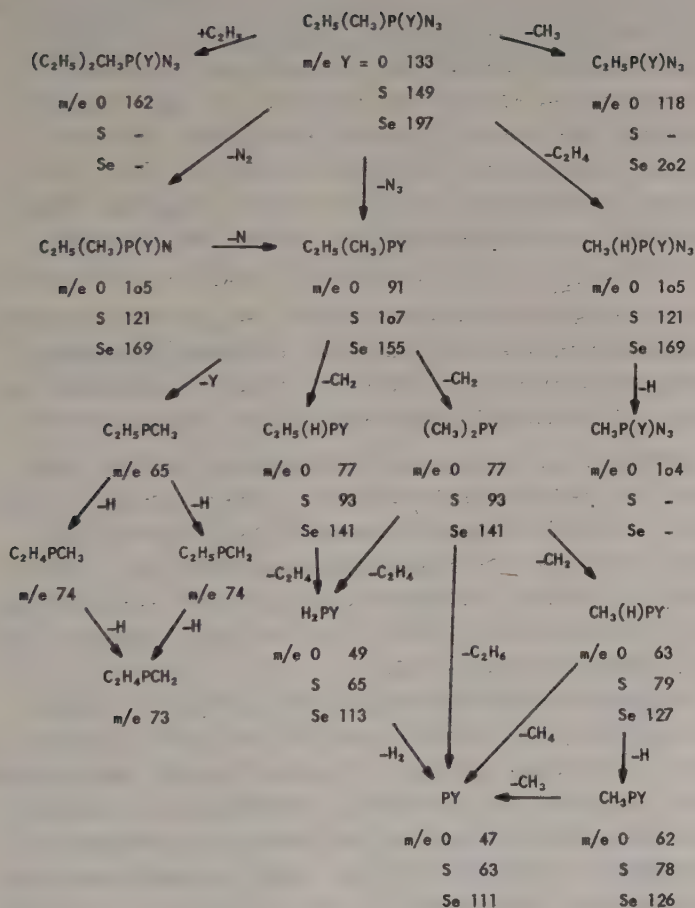


Abbildung 8: Fragmentierungsschema der Methyläthylphosphinsäureazide  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{Y})\text{N}_3$ , [Y = O, S, Se]

Methyläthylphosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{O})\text{N}_3$ ,

Methyläthylthiophosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{S})\text{N}_3$

und Methyläthylselenophosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

Die Massenspektren der drei unsymmetrisch substituierten Methyläthylphosphinsäureazide  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{Y})\text{N}_3$  ( $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$  und  $\text{Se}$ ) sind untereinander sehr verschieden. Während die Oxoverbindung einen kleinen Molekülpeak und eine Vielzahl von Fragmenten mit hoher relativer Häufigkeit und einen  $\text{M}^+ + 29$ -Peak zeigt, sind die Molekülpeaks der Thio- und Selenophosphinsäureazide zwar nicht die Basispeaks, haben aber eine sehr große relative Intensität. Das Höchstmaß an Stabilität ist auch hier bei der Thioverbindung erreicht.

Daß sich das Fragmentierungsverhalten der gemischten Dialkylphosphinsäureazide aus der Summe der Fragmentierungswege der jeweiligen symmetrischen Dialkylphosphinsäureazide zusammensetzt, soll an folgenden Beispielen gezeigt werden:

Während bei den Dimethylphosphinsäureaziden nur die Oxoverbindung Stickstoffwasserstoffsäure entstehen läßt, kann dagegen bei allen Diäthylverbindungen ein Fragment der Massenzahl  $m/e = 43$  - Stickstoffwasserstoffsäure - beobachtet werden. Dieses Teilchen taucht nun bei allen Methyläthylphosphinsäureaziden auf und ist darüberhinaus mit 100 % relativer Häufigkeit Basispeak.

Während Dimethylphosphinsäureazid  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$  im ersten Fragmentierungsschritt ausschließlich die  $\text{N}_3$ -Gruppierung abspaltet, die analoge Diäthylverbindung sowohl molekularen Stickstoff als auch die Azidgruppe eliminiert, sind beim Methyläthylphosphinsäureazid beide Reaktionen annähernd gleichberechtigt. Außerdem wird bei der Oxoverbindung wie beim Diäthylphosphinsäureazid (1) ein kleiner  $\text{M}^+ + 29$ -Peak gefunden.

Beim Methyläthylthiophosphinsäureazid werden wie bei dem Dimethyl- und Diäthylthiophosphinsäureazid (1) in der Hauptsache zuerst nur  $\text{N}_3$ -Gruppen abgespalten; ebenso eliminiert das Methyläthylselenophosphinsäureazid wie die beiden symmetrischen Dialkylselenophosphinsäureazide ausschließlich  $\text{N}_3$ -Gruppierungen.

In den Tabellen 10 bis 12 (Seite 40-42) sind die Massenzahlen der Bruchstücke aus den Massenspektren des Methyläthylphosphinsäureazids, des Methyläthylthiophosphinsäureazids und des Methyläthylselenophosphinsäureazids und ihre Zuordnungen aufgelistet.

Tabelle 13: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Methylphenylphosphinsäureazid-Massenspektrums;  $\text{MePhP}(\text{O})\text{N}_3$

| m/e | relative Intensität/ % | Zuordnung                                                                          |                          |
|-----|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 16  | 2,9                    | $\text{CH}_4$                                                                      |                          |
| 28  | 88,0                   | $\text{N}_2$ , $\text{C}_2\text{H}_4$                                              |                          |
| 39  | 3,5                    | $\text{C}_3\text{H}_3$                                                             | Aromaten-<br>bruchstück  |
| 43  | 19,7                   | $\text{HN}_3$                                                                      |                          |
| 47  | 14,0                   | $\text{PO}$                                                                        |                          |
| 50  | 3,4                    | $\text{C}_4\text{H}_2$                                                             | Aromaten-<br>bruchstücke |
| 51  | 15,8                   | $\text{C}_4\text{H}_3$                                                             |                          |
| 63  | 2,5                    | $\text{C}_5\text{H}_3$                                                             |                          |
| 64  | 2,6                    | $\text{C}_5\text{H}_4$                                                             |                          |
| 65  | 4,0                    | $\text{C}_5\text{H}_5$                                                             |                          |
| 77  | 22,6                   | $\text{C}_6\text{H}_5$                                                             |                          |
| 91  | 9,9                    | $\text{C}_7\text{H}_7$                                                             |                          |
| 95  | 3,7                    |                                                                                    |                          |
| 109 | 3,9                    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}$                                                    |                          |
| 121 | 3,6                    | $\text{C}_6\text{H}_4\text{PCH}_2$                                                 |                          |
| 139 | 100,0                  | $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{PO}$                                       |                          |
| 140 | 8,2                    | $(139: ^2\text{H}, ^{13}\text{C})$ , $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{POH}$ |                          |
| 153 | 2,6                    | $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{N}$                      |                          |
| 181 | 10,7                   | $\text{M}^+$ $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{N}_3$       |                          |

Tabelle 14: m/e-Werte, relative Intensität und Zuordnung des Methylphenylthiophosphinsäureazid-Massenspektrums; MePhP(S)N<sub>3</sub>

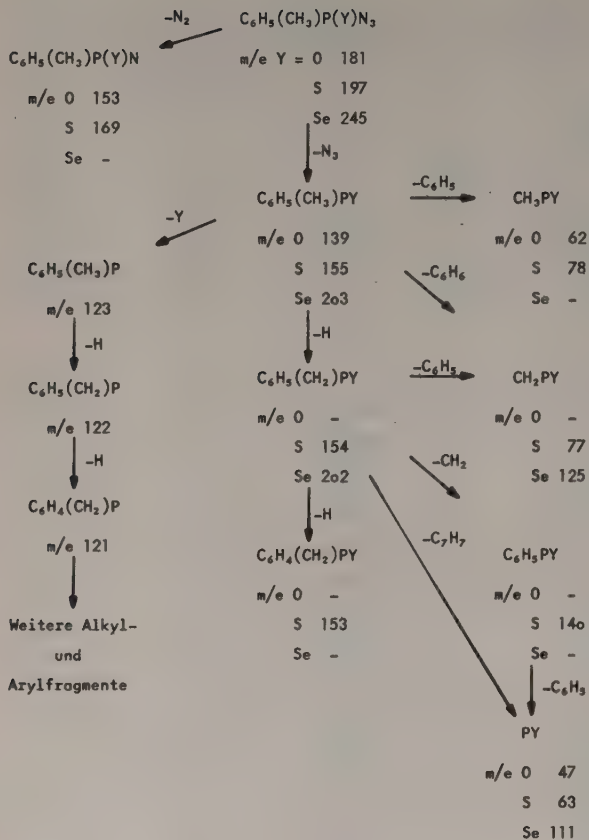
| m/e | relative Intensität/ % | Zuordnung                                                                              |
|-----|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 27  | 4,3                    | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>                                                          |
| 28  | 38,9                   | N <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                         |
| 32  | 4,3                    | HP, S                                                                                  |
| 39  | 9,2                    | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>                                                          |
| 41  | 3,2                    |                                                                                        |
| 43  | 25,8                   | HN <sub>3</sub>                                                                        |
| 45  | 11,0                   | CH <sub>2</sub> P                                                                      |
| 46  | 4,0                    | CH <sub>3</sub> P                                                                      |
| 47  | 16,5                   | CH <sub>3</sub> PH                                                                     |
| 48  | 7,6                    | CH <sub>3</sub> PH <sub>2</sub>                                                        |
| 49  | 100,0                  | CH <sub>3</sub> PH <sub>3</sub>                                                        |
| 50  | 7,8                    | C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>                                                          |
| 51  | 38,3                   | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>                                                          |
| 56  | 3,3                    |                                                                                        |
| 58  | 4,4                    | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> P                                                        |
| 60  | 3,7                    | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> PH <sub>2</sub>                                          |
| 63  | 30,3                   | PS                                                                                     |
| 65  | 8,3                    | H <sub>2</sub> PS, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>                                       |
| 77  | 35,6                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , CH <sub>2</sub> PS                                     |
| 78  | 5,7                    | CH <sub>3</sub> PS, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                      |
| 79  | 10,0                   | CH <sub>3</sub> (H)PS, C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>                                   |
| 88  | 4,9                    |                                                                                        |
| 91  | 20,8                   | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>                                                          |
| 95  | 3,3                    |                                                                                        |
| 107 | 15,2                   | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P                                                        |
| 108 | 3,1                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P                                                        |
| 109 | 15,9                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PH                                                       |
| 121 | 31,4                   | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PCH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> (H)P(S)N <sub>3</sub> |
| 122 | 8,0                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PCH <sub>2</sub>                                         |
| 123 | 51,1                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PCH <sub>3</sub>                                         |
| 124 | 3,5                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (H)PCH <sub>3</sub>                                      |
| 139 | 3,1                    | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PS                                                       |
| 140 | 2,8                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PS                                                       |
| 153 | 12,3                   | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> )PS                                     |
| 154 | 10,0                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> )PS                                     |
| 155 | 80,0                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )PS                                     |

Forts. Tab. 14

| m/e | relative<br>Intensität/ % | Zuordnung                                                                  |
|-----|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 156 | 6,3                       | (155: $^2\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ )                                     |
| 157 | 2,6                       | (155: $^{34}\text{S}$ )                                                    |
| 169 | 3,2                       | $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})\text{N}$              |
| 197 | 62,8                      | $\text{M}^+ \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})\text{N}_3$ |
| 198 | 5,0                       | (197: $^2\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ )                   |

Tabelle 15: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Methylphenylselenophosphinsäureazid-Massenspektrums; MePhP(Se)N<sub>3</sub>

| m/e | relative Intensität/ % | Zuordnung                                                                                                                 |
|-----|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 27  | 7,7                    | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>                                                                                             |
| 28  | 100,0                  | N <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                                                            |
| 29  | 20,9                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                                                                             |
| 32  | 3,2                    | HP                                                                                                                        |
| 39  | 9,3                    | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>                                                                                             |
| 42  | 6,2                    | N <sub>3</sub>                                                                                                            |
| 43  | 100,0                  | HN <sub>3</sub>                                                                                                           |
| 47  | 17,9                   | CH <sub>3</sub> PH                                                                                                        |
| 50  | 14,1                   | C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>                                                                                             |
| 51  | 24,0                   | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>                                                                                             |
| 52  | 3,7                    |                                                                                                                           |
| 63  | 2,6                    | C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>                                                                                             |
| 65  | 5,8                    | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>                                                                                             |
| 77  | 35,3                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                                                                             |
| 78  | 6,5                    | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                                                                             |
| 79  | 3,1                    | C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>                                                                                             |
| 91  | 16,8                   | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>                                                                                             |
| 92  | 2,6                    | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                                                                                             |
| 95  | 3,2                    |                                                                                                                           |
| 107 | 5,3                    | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P                                                                                           |
| 109 | 5,0                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PH, P- <sup>78</sup> Se                                                                     |
| 121 | 11,5                   | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PCH <sub>2</sub>                                                                            |
| 122 | 11,0                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PCH <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PCH <sub>3</sub>                           |
| 123 | 8,5                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PCH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> P- <sup>78</sup> Se                                      |
| 125 | 3,3                    | CH <sub>2</sub> P- <sup>80</sup> Se                                                                                       |
| 140 | 6,8                    |                                                                                                                           |
| 153 | 14,1                   | (157: <sup>76</sup> Se)                                                                                                   |
| 154 | 1,1                    | (157: <sup>77</sup> Se)                                                                                                   |
| 155 | 2,1                    | (157: <sup>78</sup> Se)                                                                                                   |
| 157 | 2,6                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <sup>80</sup> Se                                                                          |
| 200 | 3,3                    | (202: <sup>78</sup> Se)                                                                                                   |
| 202 | 7,4                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> )P- <sup>80</sup> Se, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (N)P- <sup>80</sup> Se |
| 203 | 2,5                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )P- <sup>80</sup> Se                                                       |
| 243 | 3,4                    | (245: <sup>78</sup> Se)                                                                                                   |



**Abbildung 9:** Fragmentierungsschema der Methylphenylphosphinsäureazide  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{Y})\text{N}_3$ , [Y = O, S, Se]

Methylphenylphosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})\text{N}_3$ ,

Methylphenylthiophosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{S})\text{N}_3$

und Methylphenylselenophosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

Die unsymmetrisch substituierten Phosphinsäureazide mit einer Phenylgruppe am Phosphoratom zeigen u.a. die charakteristischen Zerfallsmerkmale von Alkyl- bzw. Arylphosphinsäureaziden, d.h. Abspaltung einer  $\text{N}_3$ -Gruppierung als vorherrschenden Primärschritt neben der im geringeren Umfang stattfindenden Eliminierung eines Stickstoffmoleküls und das Auftreten von Stickstoffwasserstoffsäure (Fragment mit der Massenzahl  $m/e = 43$ ). Jedoch sind Ihnen aufgrund des Vorhandenseins einer Phenylgruppe neben einer Alkylgruppe Reaktionen eigen, die weder bei den Dialkyl- noch bei den Diarylphosphinsäureaziden zu beobachten sind. Dazu gehört das Auftreten eines Fragments mit der Massenzahl  $m/e = 91$ , welches auch in den Massenspektren von Alkylbenzolen (39) gefunden wird. Das dort als Tropyliumion  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  erkannte Fragment entsteht bei den hier registrierten Alkylarylphosphinsäureaziden durch intramolekulare Umlagerung über das Fragment  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)\text{P}$  mit der Massenzahl  $m/e = 122$  bzw. dessen Vorgänger  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)\text{PY}$  [ $\text{Y} = \text{S}$  und  $\text{Se}$ ]. Fragmente mit den Massenzahlen  $m/e = 91$  bzw. 122 und diesen großen relativen Häufigkeiten treten sonst nur noch bei den gemischten Alkylarylphosphinen (25) auf. Obwohl im Massenspektrum der Oxoverbindung die Fragmente  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)\text{P}$  und dessen Vorgänger  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)\text{PY}$  fehlen, wird auch hier das sehr stabile Tropyliumion gefunden.

Die Selenverbindung stellt innerhalb dieser Gruppe eine Ausnahme dar, denn sie verliert sofort statt der  $\text{N}_3$ -Gruppe Stickstoffwasserstoffsäure unter Bildung des Fragments  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)\text{PSe}$ . Da das Methylphenylselenophosphinsäureazid außerordentlich instabil ist, sollte man aber aus diesem Verhalten keine Rückschlüsse ziehen.

In den Tabellen 13-15 (Seite 46-49) sind die Massenzahlen der Bruchstücke aus den Massenspektren des Methylphenylphosphinsäureazids, des Methylphenylthiophosphinsäureazids und des Methylphenylselenophosphinsäureazids und ihre Zuordnungen aufgelistet.

Tabelle 16: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Aethylphenylphosphinsäure-azid-Massenspektrums;  $\text{EtPhP(O)N}_3$

| m/e | relative Intensität/ % | Zuordnung                                                                                                      |
|-----|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 27  | 4,5                    | $\text{C}_2\text{H}_3$                                                                                         |
| 28  | 25,9                   | $\text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_4$                                                                             |
| 29  | 5,1                    | $\text{C}_2\text{H}_5$                                                                                         |
| 39  | 3,3                    | $\text{C}_3\text{H}_3$                                                                                         |
| 43  | 19,2                   | $\text{HN}_3$                                                                                                  |
| 47  | 40,4                   | $\text{PO}$                                                                                                    |
| 50  | 2,7                    | $\text{C}_4\text{H}_2$                                                                                         |
| 51  | 13,0                   | $\text{C}_4\text{H}_3$                                                                                         |
| 63  | 4,0                    | $\text{C}_5\text{H}_3$                                                                                         |
| 65  | 7,1                    | $\text{C}_5\text{H}_5$                                                                                         |
| 77  | 17,9                   | $\text{C}_6\text{H}_5$                                                                                         |
| 78  | 3,3                    | $\text{C}_6\text{H}_6$                                                                                         |
| 83  | 3,7                    |                                                                                                                |
| 91  | 11,3                   | $\text{C}_7\text{H}_7$                                                                                         |
| 92  | 2,9                    | $\text{C}_7\text{H}_8$                                                                                         |
| 105 | 4,3                    |                                                                                                                |
| 109 | 4,4                    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}$                                                                                |
| 124 | 2,6                    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}$                                                                                |
| 125 | 18,0                   | $\text{C}_6\text{H}_5(\text{H})\text{PO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{POH}$                                      |
| 139 | 3,4                    | $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{PO}$                                                                   |
| 153 | 100,0                  | $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}$                                                          |
| 154 | 7,9                    | $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P(H)O}, \text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{POH}$ |
| 166 | 13,8                   | $\text{C}_6\text{H}_5\text{P(O)N}_3$                                                                           |
| 167 | 11,8                   | $\text{C}_6\text{H}_5(\text{H})\text{P(O)N}_3, \text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P(O)N}$         |
| 195 | 10,0                   | $\text{M}^+ \text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P(O)N}_3$                                          |

Aromaten-  
bruchstücke

Tabelle 17: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Aethylphenylthiophosphinsäureazid-Massenspektrums; EtPhP(S)N<sub>3</sub>

| m/e | relative Intensität/ % | Zuordnung                                                    |
|-----|------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 27  | 10,1                   | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>                                |
| 28  | 34,3                   | N <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>               |
| 29  | 9,7                    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                |
| 39  | 8,7                    | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>                                |
| 45  | 3,3                    | CH <sub>2</sub> P                                            |
| 46  | 20,1                   | CH <sub>3</sub> P                                            |
| 50  | 6,6                    | C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>                                |
| 51  | 37,5                   | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>                                |
| 52  | 3,8                    | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>                                |
| 57  | 6,2                    | (CH) <sub>2</sub> P                                          |
| 63  | 94,4                   | PS, C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>                            |
| 64  | 3,1                    | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> , HPS                          |
| 65  | 17,6                   | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> PS            |
| 69  | 4,5                    | C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> P                              |
| 77  | 44,0                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , CH <sub>2</sub> PS           |
| 78  | 11,3                   | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , CH <sub>3</sub> PS           |
| 83  | 9,5                    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (H)PS                          |
| 91  | 10,0                   | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>                                |
| 107 | 21,0                   | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P                              |
| 108 | 5,8                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P                              |
| 109 | 98,9                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PH                             |
| 110 | 26,3                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PH <sub>2</sub>                |
| 122 | 34,4                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PCH <sub>2</sub>               |
| 123 | 5,4                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PCH <sub>3</sub>               |
| 137 | 13,7                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| 140 | 4,5                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PS                             |
| 141 | 23,1                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (H)PS                          |
| 154 | 47,0                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> )PS           |
| 155 | 6,8                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )PS           |
| 156 | 2,7                    | (154: <sup>34</sup> S)                                       |

Forts. Tab. 17

| m/e | relative<br>Intensität/ % | Zuordnung                                      |
|-----|---------------------------|------------------------------------------------|
| 169 | 60,3                      | $C_6H_5(C_2H_5)PS$                             |
| 170 | 5,3                       | (169: $^2H$ , $^{13}C$ , $^{33}S$ )            |
| 171 | 2,8                       | (169: $^{34}S$ )                               |
| 182 | 4,7                       | $C_6H_5P(S)N_3$                                |
| 183 | 47,2                      | $C_6H_5(H)P(S)N_3$ , $C_6H_5(C_2H_5)P(S)N$     |
| 184 | 3,5                       | (183: $^2H$ , $^{13}C$ , $^{15}N$ , $^{33}S$ ) |
| 185 | 2,8                       | (183: $^{34}S$ )                               |
| 211 | 100,0                     | $M^+ C_6H_5(C_2H_5)P(S)N_3$                    |
| 212 | 10,7                      | (211: $^2H$ , $^{13}C$ , $^{15}N$ , $^{33}S$ ) |
| 213 | 4,9                       | (211: $^{34}S$ )                               |

Tabelle 18: m/e-Werte, relative Intensitäten und Zuordnung des Aethylphenylselenophosphinsäureazid-Massenspektrums; EtPhP(Se)N<sub>3</sub>

| m/e | relative Intensität/ % | Zuordnung                                                           |
|-----|------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 27  | 6,0                    | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>                                       |
| 28  | 7,2                    | N <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                      |
| 29  | 5,8                    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                       |
| 39  | 5,5                    | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>                                       |
| 43  | 5,5                    | HN <sub>3</sub>                                                     |
| 46  | 17,1                   | CH <sub>3</sub> P                                                   |
| 50  | 5,7                    | C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>                                       |
| 51  | 24,6                   | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>                                       |
| 52  | 2,7                    | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>                                       |
| 57  | 4,4                    | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P                                     |
| 63  | 2,5                    | C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>                                       |
| 65  | 6,8                    | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>                                       |
| 74  | 3,8                    |                                                                     |
| 77  | 39,1                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                       |
| 78  | 14,0                   | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                       |
| 81  | 2,7                    |                                                                     |
| 83  | 5,5                    |                                                                     |
| 91  | 5,4                    | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>                                       |
| 107 | 17,0                   | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P, P- <sup>76</sup> Se                |
| 108 | 3,7                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P, P- <sup>77</sup> Se                |
| 109 | 50,1                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PH, P- <sup>78</sup> Se               |
| 110 | 3,8                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PH <sub>2</sub>                       |
| 111 | 22,8                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PH <sub>3</sub> , P- <sup>80</sup> Se |
| 113 | 4,3                    | P- <sup>82</sup> Se                                                 |
| 122 | 46,2                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PCH <sub>2</sub>                      |
| 123 | 8,6                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PCH <sub>3</sub>                      |
| 125 | 6,5                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> )PCH <sub>3</sub>     |
| 137 | 3,6                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>        |
| 153 | 2,5                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <sup>76</sup> Se                    |
| 154 | 3,6                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <sup>77</sup> Se                    |
| 155 | 7,4                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <sup>78</sup> Se                    |

Aromaten-  
bruchstücke

Aromaten-  
bruchstücke

Forts. Tab. 18

| m/e | relative<br>Intensität/ % | Zuordnung                            |
|-----|---------------------------|--------------------------------------|
| 157 | 13,2                      | $C_6H_5-^{80}Se$                     |
| 158 | 6,3                       |                                      |
| 159 | 2,5                       | $C_6H_5-^{82}Se$                     |
| 187 | 3,7                       | (189: $^{78}Se$ )                    |
| 189 | 6,4                       | $C_6H_5(H)P-^{80}Se$                 |
| 198 | 3,7                       | (202: $^{76}Se$ )                    |
| 199 | 4,6                       | (202: $^{77}Se$ ) (203: $^{76}Se$ )  |
| 200 | 11,7                      | (202: $^{78}Se$ ), (203: $^{77}Se$ ) |
| 201 | 3,9                       | (203: $^{78}Se$ )                    |
| 202 | 19,6                      | $C_6H_5(CH_2)P-^{80}Se$              |
| 203 | 7,1                       | $C_6H_5(CH_3)P-^{80}Se$              |
| 204 | 4,1                       | (202: $^{82}Se$ )                    |
| 215 | 3,6                       | (217: $^{78}Se$ )                    |
| 217 | 7,4                       | $C_6H_5(C_2H_5)P-^{80}Se$            |
| 229 | 2,5                       | (231: $^{78}Se$ )                    |
| 231 | 5,0                       | $C_6H_5(C_2H_5)P(^{80}Se)N$          |
|     |                           | $C_6H_5(H)P(^{80}Se)N_3$             |
| 255 | 7,3                       | (259: $^{76}Se$ )                    |
| 256 | 6,6                       | (259: $^{77}Se$ )                    |
| 257 | 19,2                      | (259: $^{78}Se$ )                    |
| 259 | 35,9                      | $M^+ C_6H_5(C_2H_5)P(^{80}Se)N_3$    |
| 260 | 4,0                       | (259: $^2H$ , $^{13}C$ , $^{15}N$ )  |
| 261 | 7,2                       | (259: $^{82}Se$ )                    |

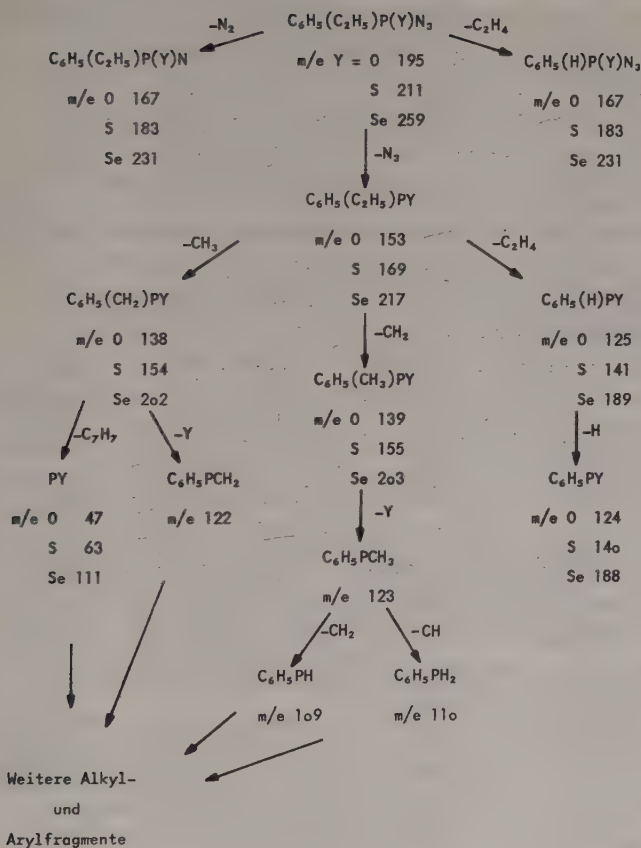


Abbildung 10: Fragmentierungsschema der Aethylphenylphosphinsäureazide  $C_2H_5(C_6H_5)P(Y)N_3$ ,  
[Y = O, S, Se]

Aethylphenylphosphinsäureazid  $C_2H_5(C_6H_5)P(O)N_3$ ,  
Aethylphenylthiophosphinsäureazid  $C_2H_5(C_6H_5)P(S)N_3$   
und Aethylphenylselenophosphinsäureazid  $C_2H_5(C_6H_5)P(Se)N_3$

Die am meisten hervorstechende Beobachtung beim Uebergang von den Methylphenylphosphinsäureaziden zu den Aethylphenylphosphinsäureaziden ist das Anwachsen der Intensität des Molekülpeaks, aufgrund dessen das natürliche Isotopenmuster sehr viel besser beobachtet werden kann als in den analogen Methylphenylphosphinsäureaziden.

Keine der registrierten Verbindungen zeigt das von Henrick (25) bei den unsymmetrisch substituierten Phosphinen mit einer am Phosphor gebundenen Aethylgruppe gefundene Verhalten der Abspaltung eines Protons bzw. einer Methylgruppe und eines Protons, sondern es wird zuerst die  $N_3$ -Gruppe ( $\Delta m = 42$ ) bzw. ein Molekül Stickstoff oder eventuell Aethylen ( $\Delta m = 28$ ) abgespalten. Sodann kann sich aus dem verbliebenen Fragment die schon bei den Methylphenylphosphinsäureaziden gefundene, sehr stabile Gruppierung  $C_6H_5(CH_2)PY$  bilden, deren Bildungstendenz von der Oxo- zur Selenoverbindung stark ansteigt. Diese Gruppierung, die sich intramolekular umlagert, ist wiederum für das Entstehen des Tropyliumions  $C_7H_7^+$  verantwortlich, welches bei allen Alkylphenylphosphinsäureaziden mit 10-20 % relativer Häufigkeit erscheint.

Besonders auffallend ist das von der entsprechenden Methylphenylverbindung, bei der der  $^4N_3$  abgespalten wird, abweichende Verhalten bei dem Aethylphenylselenophosphinsäureazid, wodurch eindeutig die Sonderstellung des Methylphenylselenophosphinsäureazids bestätigt wird.

In den Tabellen 16-18 (Seite 52-56) sind die Massenzahlen der Bruchstücke aus den Massenspektren des Aethylphenylphosphinsäureazids, des Aethylphenylthiophosphinsäureazids und des Aethylphenylselenophosphinsäureazids und ihre Zuordnungen aufgelistet.

Zusammenfassend kann über die im Rahmen dieser Arbeit registrierten Massenspektren der Phosphinsäureazide folgendes gesagt werden:

Alle Verbindungen liegen in Dampfform als Monomere vor. Das Massenspektrum des Dimethylphosphinsäureazids bzw. seines perdeuterierten Analogens zeigt einen  $M^+ + 16$ -Peak, der die Anlagerung eines Sauerstoffatoms an das Molekül anzeigt, während beim Methyläthylphosphinsäureazid ebenso wie beim Diäthylphosphinsäureazid die Anlagerung einer Äthylgruppe durch den  $M^+ + 29$ -Peak angezeigt wird.

Wie aus den in Abb. 1-10 gezeigten Fragmentierungsschemata hervorgeht, existieren mehrere Fragmentierungswege, was auf ähnliche Bindungsenergien hindeutet, obwohl die hohe Ionisierungsenergie von 70 eV sich wenig selektiv auswirkt. Jedoch kann bei den Phosphinsäureaziden die P-N-Bindung und bei den entsprechenden Chloriden die P-Cl-Bindung als die bindungsschwächste Stelle des Moleküls angesehen werden.

In jeder hier vermessenen Gruppe von Phosphinsäureaziden liegt das Maximum der Stabilität bei der Thioverbindung, so daß für diese jeweils der Molekülpeak die größte relative Häufigkeit besitzt.

Bei den gemischten Alkylarylphosphinsäureaziden  $CH_3(C_6H_5)P(Y)N_3$  und  $C_2H_5(C_6H_5)P(Y)N_3$  [ $Y = S$  oder  $Se$ ] bildet sich durch intramolekulare Umlagerung das sehr stabile Bruchstück  $C_6H_5(CH_2)PY$ , welches im weiteren Verlauf der Spaltung in ein Tropyliumion  $C_7H_7^+$  (Massenzahl  $m/e = 91$ ) zerfällt.

## D Schwingungsspektroskopischer Teil

### Allgemeines

Alle Verbindungen, deren Spektren hier diskutiert werden, haben, bis auf das Bis(dimethyl)diphosphindisulfid, eines gemein: Das zentrale Phosphoratom ist in jedem Fall mehr oder minder tetraedrisch von 4 anderen Atomen oder Atomgruppen umgeben.

Bei den Dialkylphosphinsäurechloriden bzw. -aziden und den entsprechenden perdeuterierten Verbindungen ist das Phosphoratom von 2 Alkylgruppen, einem Sauerstoff-, Schwefel- oder Selenatom und einem Chloratom oder einer Azidogruppe umgeben. Ebenso wie bei den symmetrischen Dialkylphosphinsäurederivaten liegt das Phosphoratom in den asymmetrischen Verbindungen inmitten eines Tetraeders, dessen Ecken von den oben erwähnten Atomen oder Atomgruppen gebildet werden. Abstrahiert man von den Resten, die an den zum Phosphoratom  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatomen gebunden sind, so besitzen alle diese Verbindungen nur ein Symmetrieelement: Dieses ist eine Spiegelebene, auf der das Phosphoratom, das Sauerstoff-, Schwefel- oder Selenatom und die Azidgruppe bzw. das Chloratom liegen. Die Moleküle besitzen also  $C_s$ -Symmetrie.

Im Molekül des Bis(dimethyl)diphosphindisulfids, über dessen Struktur man sich lange Zeit unschlüssig war (27-30), liegen eine P-P-Bindung und transständige Schwefelatome (31) vor (s. S.68). Somit besitzt das Molekül  $C_{2h}$ -Symmetrie, d.h. es besitzt eine zweizählige Drehachse, die senkrecht zu einer Spiegelebene, auf welcher die beiden Phosphoratome und die beiden Schwefelatome liegen, verläuft. Dadurch bedingt, besitzt das Molekül ein Inversionszentrum, das sich zwischen den beiden Phosphoratomten befindet.

Für beide Molekültypen errechnet sich die Zahl der zu erwartenden Schwingungen nach der allgemeinen Formel für nichtlineare Moleküle:  $Z = 3n - 6$ , hierbei bedeutet Z die Zahl der zu erwartenden Schwingungen und n ist die Zahl der Atome in dem betreffenden Molekül.

Es werden somit für das Bis(dimethyl)diphosphindisulfid 54, für die Dimethylphosphinsäurechloride 27, für die Dimethylphosphinsäureazide 33, für das Diäthylselenophosphinsäureazid 51, für das Diphenylselenophosphinsäureazid 75, für die Methyläthylphosphinsäureazide 42, für die Methylphenylphosphinsäureazide 54 und die Äthylphenylphosphinsäureazide 63 Schwingungen erwartet. Viele dieser Schwingungen sind jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit frequenzgleich, insbesondere gilt dies für die wenig koppelnden Alkyl- bzw. Arylgruppen, so daß es sich empfiehlt, diese Schwingungen getrennt zu betrachten und zuzuordnen.

Die Zahl der Schwingungen des übrigbleibenden Grundgerüsts der Dimethylphosphinsäurechloride (Fall 1) reduziert sich bei der allgemeinen Formel  $C_2P(X)Y$  ( $X = O, S, Se; Y = Cl$ ) bei 5 Atomen auf 9 Schwingungen;

der Dialkyl-, Diaryl- und Alkylarylphosphinsäureazide (Fall 2) vermindert sich die Zahl der Schwingungen bei der allgemeinen Formel des Grundgerüsts  $C_2P(X)N_3$  ( $X = O, S, Se$ ) und somit 7 Atomen auf 15 Schwingungen;

des Bis(dimethyl)diphosphindisulfids (Fall 3) vermindert sich die Zahl der Schwingungen bei der Reduktion auf das Grundgerüst  $C_2P(S)-P(S)C_2$  mit 8 Atomen auf 18 Grundschwingungen.

Für den Fall 1 gliedern sich diese Schwingungen wie folgt auf:

Rasse A': 6 Valenz- und Deformationsschwingungen,  
symmetrisch zur Spiegelebene. Diese müssen  
IR-aktiv und im Ramanspektrum teilpolarisiert  
auftreten

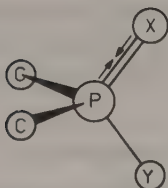
Rasse A'': 3 Valenz- und Deformationsschwingungen, die  
asymmetrisch zur Spiegelebene verlaufen,  
IR-aktiv, aber im Ramanspektrum depolarisiert  
sind.

Die folgenden Schwingungsbilder sollen die Normalschwingungen des Molekülgerüsts  $C_2P(X)Y$  verdeutlichen. Aus Gründen der Uebersichtlichkeit wurden nur die Bewegungen der Atome, die direkt und maßgebend an der Schwingung beteiligt sind, eingezeichnet und nicht die von den übrigen Atomen ausgeführten Gegenbewegungen.

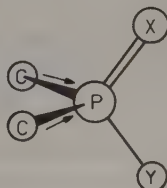
Fall 1:  $C_2P(X)Y$  [ $X = O$  und  $S$ ;  $Y = Cl$ ]

Rasse A':

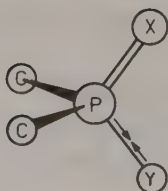
1.)  $\nu_{P-X}$



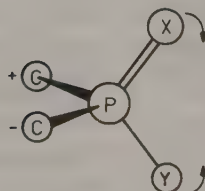
2.)  $\nu_s PC_2$



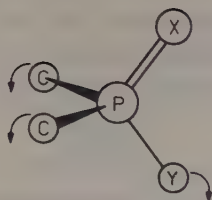
3.)  $\nu_{P-Y}$



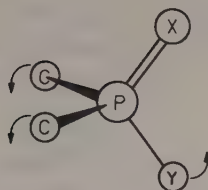
4.)  $\delta_{C_2P(X)Y}$



5.)  $\delta$   $C_2PX$

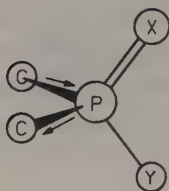


6.)  $\rho$   $C_2PX$

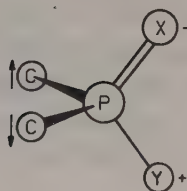


Rasse A":

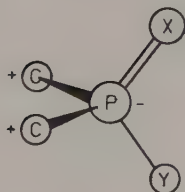
7.)  $\nu_{as}$   $PC_2$



8.)  $\tau$   $C_2P(X)Y$



9.)  $\omega$   $C_2P(X)Y$



Im Fall 2 der Dialkylphosphinsäureazide gliedern sich diese 15 Schwingungen wie folgt auf:

Rasse A' : 10 Valenz- und Deformationsschwingungen, die symmetrisch zur Spiegelebene verlaufen und IR-aktiv und Raman-teilpolarisiert auftreten müssen.

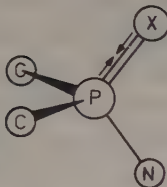
Rasse A" : 5 Valenz- und Deformationsschwingungen, die asymmetrisch zur Spiegelebene verlaufen und ebenfalls IR-aktiv sind, aber im Ramanspektrum nicht polarisierbar auftreten.

Die folgenden Schwingungsbilder sollen die Normalschwingungen des Molekülgerüsts  $C_2P(X)N_3$  verdeutlichen. Wiederum wurden aus Gründen der Uebersichtlichkeit nur die Bewegungen der an der Schwingung maßgeblich beteiligten Atome eingezeichnet. Außerdem wurde bei den Schwingungen, an denen nur das Phosphoratom und seine direkten Nachbarn beteiligt sind, aus demselben Grunde auf die Einzeichnung der vollständigen Azidogruppierung verzichtet.

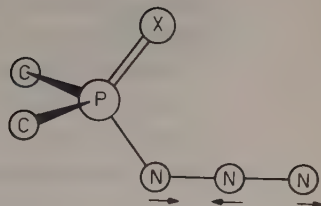
Fall 2:  $C_2P(X)N_3$  [ $X = O, S$  und  $Se$ ]

Rasse A':

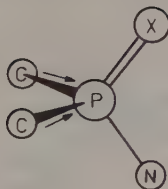
1.)  $\nu$  P-X



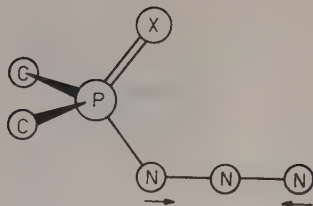
2.)  $\nu_{as} N_3$



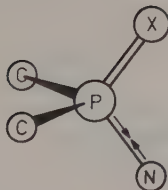
3.)  $\nu_s PC_2$



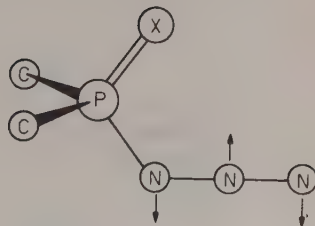
4.)  $\nu_s N_3$



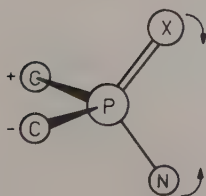
5.)  $\nu$  P-N



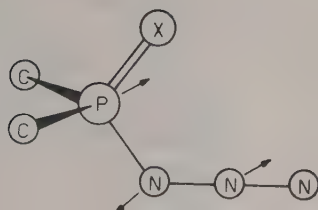
6.)  $\delta N_3$



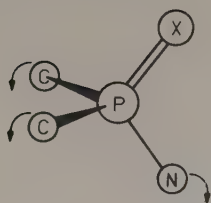
7.)  $\delta C_2P(X)N$



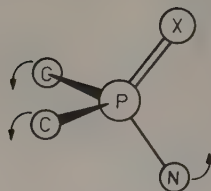
8.)  $\delta$  P-N-N



9.)  $\delta$   $C_2PN$

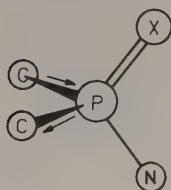


10.)  $\rho$   $C_2PN$

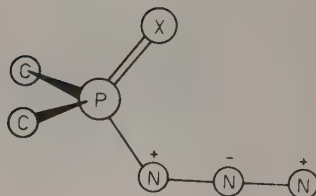


Rasse A":

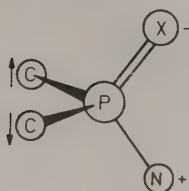
11.)  $\nu_{as}$   $PC_2$



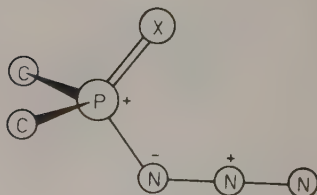
12.)  $\gamma$   $N_3$



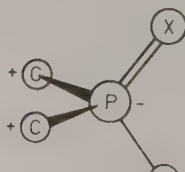
13.)  $\tau$   $C_2P(X)N$



14.)  $\gamma$   $P-N-N$

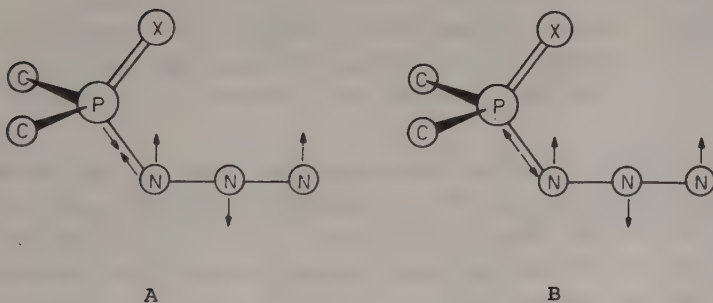


15.)  $\omega$   $C_2P(X)N$



Bei allen hier registrierten Phosphinsäureaziden ebenso wie bei den bisher publizierten Dialkylphosphinsäureaziden (1, 1a) konnten jedoch die in Schwingungsbild 5 und 6 der Dialkylphosphinsäureazide als  $\nu$  P-N und  $\delta$  N<sub>3</sub> bezeichneten Schwingungen, die um  $650\text{ cm}^{-1}$  erscheinen sollten, nicht beobachtet werden. Dies bestätigt das Vorliegen einer Kopplung (1, 1a) und Aufspaltung in eine frequenztiefere Gegentakt- und eine frequenzhöhere Gleichtakt-( $\nu$ P-N +  $\delta$ N<sub>3</sub>)-Absorption, wie sie in Abb. 11 gezeigt werden soll, sowohl bei den perdeuterierten, symmetrischen als auch bei den unsymmetrischen Phosphinsäureaziden bis hin zu den Selenverbindungen.

Abbildung 11: Gleich- [A] und Gegentakt-( $\nu$ P-N +  $\delta$ N<sub>3</sub>) [B]



Im Fall 3 des Bis(dimethyl)diphosphindisulfids gliedern sich die zu erwartenden 18 Grundschwingungen folgendermaßen auf:

- Rasse  $A_g$ : 6 Valenz- und Deformationsschwingungen;  
symmetrisch zur Drehachse und zum Symmetriezentrum. Diese müssen im Ultraroten inaktiv und Raman-teilpolarisiert sein.
- Rasse  $A_u$ : 4 Valenz- und Deformationsschwingungen, symmetrisch zur Drehachse, asymmetrisch zum Symmetriezentrum. Diese sind IR-aktiv und Raman-verboten.
- Rasse  $B_g$ : 3 Valenz- und Deformationsschwingungen; asymmetrisch zur Drehachse, symmetrisch zum Symmetriezentrum. Diese sind IR-aktiv und Raman-depolarisiert.
- Rasse  $B_u$ : 5 Valenz- und Deformationsschwingungen; sowohl asymmetrisch zur Drehachse als auch asymmetrisch zum Symmetriezentrum. Diese sind IR-aktiv und im Ramaneffekt verboten.

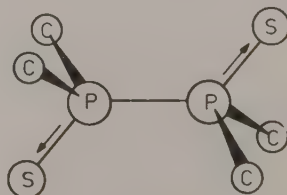
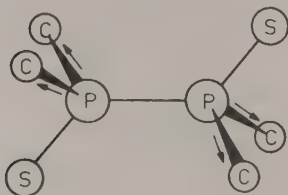
Auch in den folgenden Schwingungsbildern, die die Normalschwingungen des Molekülgerüsts  $C_2P(S)-P(S)C_2$  veranschaulichen sollen, sind aus Gründen der Uebersichtlichkeit nur die für die einzelnen Schwingungen charakteristischen Bewegungen der Atome eingezeichnet.

Fall 3:  $C_2P(S)-P(S)C_2$

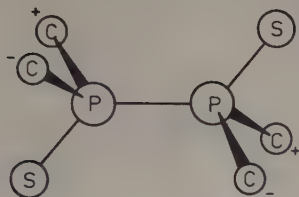
Rasse  $A_g$ :

1.)  $\nu_s PC_2$  (gleichtakt)

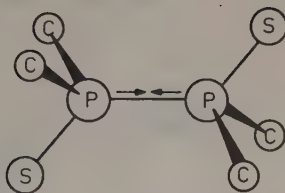
2.)  $\nu P-S$  (gleichtakt)



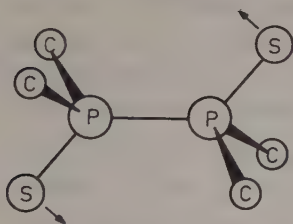
3.)  $\delta$  PC<sub>2</sub> (gleichtakt)



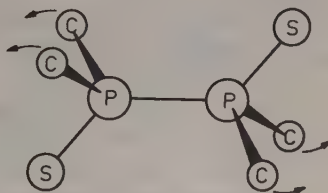
4.)  $\nu$  P-P



5.)  $\delta$  S-P-P (gleichtakt)

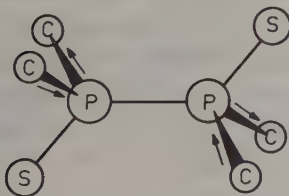


6.)  $\rho$  C<sub>2</sub>PS (gleichtakt)

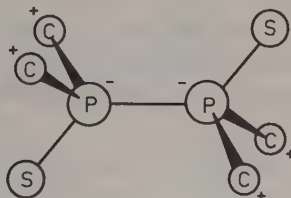


Rasse A<sub>u</sub>:

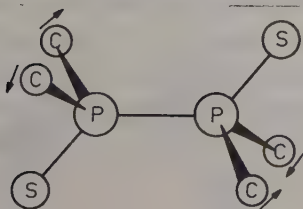
7.)  $\nu_{as}$  PC<sub>2</sub> (gegentakt)



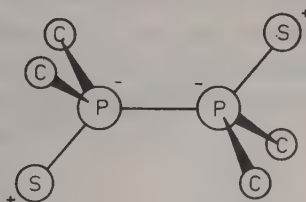
8.)  $\omega$  C<sub>2</sub>PS (gleichtakt)



9.)  $\tau$  C<sub>2</sub>PS (gleichtakt)

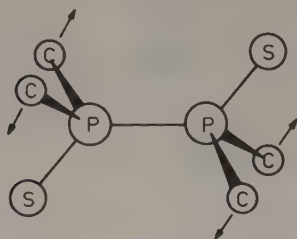


10.)  $\gamma$  S-P-P (gleichtakt)

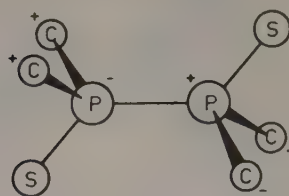


Rasse  $B_g$ :

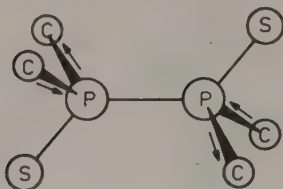
11.)  $\tau$   $C_2PS$  (gegentakt)



12.)  $\omega$   $C_2PS$  (gegentakt)

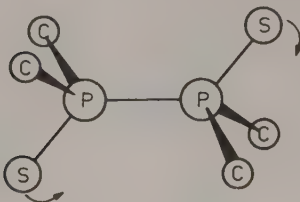


13.)  $\nu_{as}$   $PC_2$  (gegentakt)

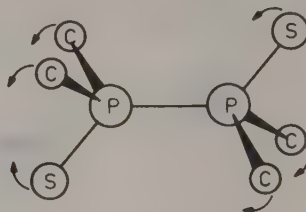


Rasse  $B_u$ :

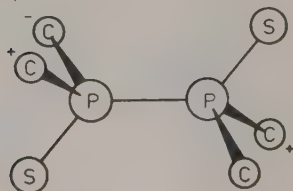
14.)  $\delta$   $S-P-P$  (gegentakt)



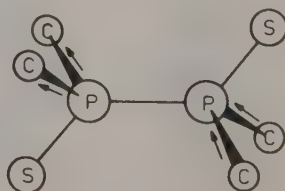
15.)  $\rho$   $C_2PS$  (gegentakt)



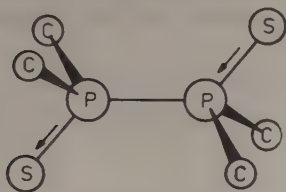
16.)  $\delta$   $PC_2$  (gegentakt)



17.)  $\nu_s$   $PC_2$  (gegentakt)



18.)  $\vee$  P-S (gegentakt)



Da für alle 3 Molekültypen (Dialkylphosphinsäurechloride, -azide und das Bis(dimethyl)diphosphindisulfid) die jeweiligen Symmetrien bekannt sind, können folgende Zuordnungskriterien benutzt werden:

- 1.) Vergleich der Frequenzen isotoper Moleküle
- 2.) Vergleich der Spektren ähnlicher Moleküle  
(d.h. Beobachtung charakteristischer Frequenzen)
- 3.) Beachtung der Depolarisationsgrade der Ramanlinien.
- 4.) Heranziehung der relativen Intensitäten im Ultrarot- und Ramanspektrum.
- 5.) Beachtung der Auswahlregeln

Besonderer Wert wurde im Rahmen dieser Arbeit auf den Vergleich der Frequenzen isotoper Moleküle gelegt, um somit zu einer sicheren Zuordnung zu gelangen, da eine exakte und vollständige Zuordnung bisher nur bei einigen wenigen, einfach gebauten Molekülen möglich ist.

In allen Fällen wurde die Isotopensubstitution so vorgenommen, daß die Symmetrie des Moleküls erhalten blieb. Ebenfalls unverändert bleiben in erster Näherung die Kernabstände, Valenzwinkel und Kraftkonstanten, so daß für diese Systeme der Satz von Rayleigh (52) gilt: "Bei der Einführung eines schweren Atoms nehmen alle Frequenzen ab; nur wenn zufällig bei einer Normalschwingung des Moleküls das substituierte Atom in Ruhe bleibt, ändert sich die betreffende Frequenz nicht".

Ist das substituierte Atom jedoch an der Schwingung direkt beteiligt, so erhält man schließlich nach Kürzung der Kraftkonstanten die vereinfachte Beziehung für die Valenzschwingungen:

$$\frac{\nu_{XY}}{\nu_{X'Y}} = \frac{\mu_{XY}}{\mu_{X'Y}}$$

wobei X das durch X' ersetzte Isotop irgendeines Elementes ist und  $\mu_{XY}$  bzw.  $\mu_{X'Y}$  ihre reduzierten Massen.

Da bei den hier vorliegenden Untersuchungen H gegen D substituiert wurde, ist die Massenänderung die maximal beobachtbare, wenn man von dem instabilen Isotop Tritium absieht.

Beim Einsetzen der Werte der reduzierten Massen des Wasserstoffs bzw. des Deuteriums in die obige Gleichung, erhält man folgende Beziehung bei hinreichend schweren Teilchen Y

$$\frac{\nu(H)}{\nu(D)} = \frac{\mu_H}{\mu_D} \approx \sqrt{2} \approx 1,41$$

d.h. die Frequenz einer Y-H-Schwingung ist im günstigsten Fall bei gleichem Restmolekül um den Faktor 1,41 größer als die Frequenz einer Y-D-Schwingung.

In der Praxis wird aufgrund der geringeren Anharmonizität der Deuterium-Element-Schwingung und der Beteiligung leichter Elemente der Faktor zwischen 1,2 und 1,4 liegen, während die Frequenzen anderer Schwingungen, an denen das substituierte Deuteriumatom unbeteiligt ist, nahezu unverändert bleiben.

Die Zuordnung der Frequenzen wird sehr erleichtert, wenn man z.B. die für die Phosphor-Aromaten-Schwingungen charakteristischen und lagekonstanten Phenylabsorptionen kennt (32-35).

Aus mehreren Verbindungen hat Whiffen (36) die in Abb. 12 auf der folgenden Seite dargestellten Schwingungsbilder gewonnen. Bei den in dieser Arbeit aufgeführten Schwingungen der Phenylverbindungen soll der Einfachheit halber auch Whiffens Nomenklatur, bei der lediglich eine alphabetische Reihenfolge gewählt wurde, benutzt werden.

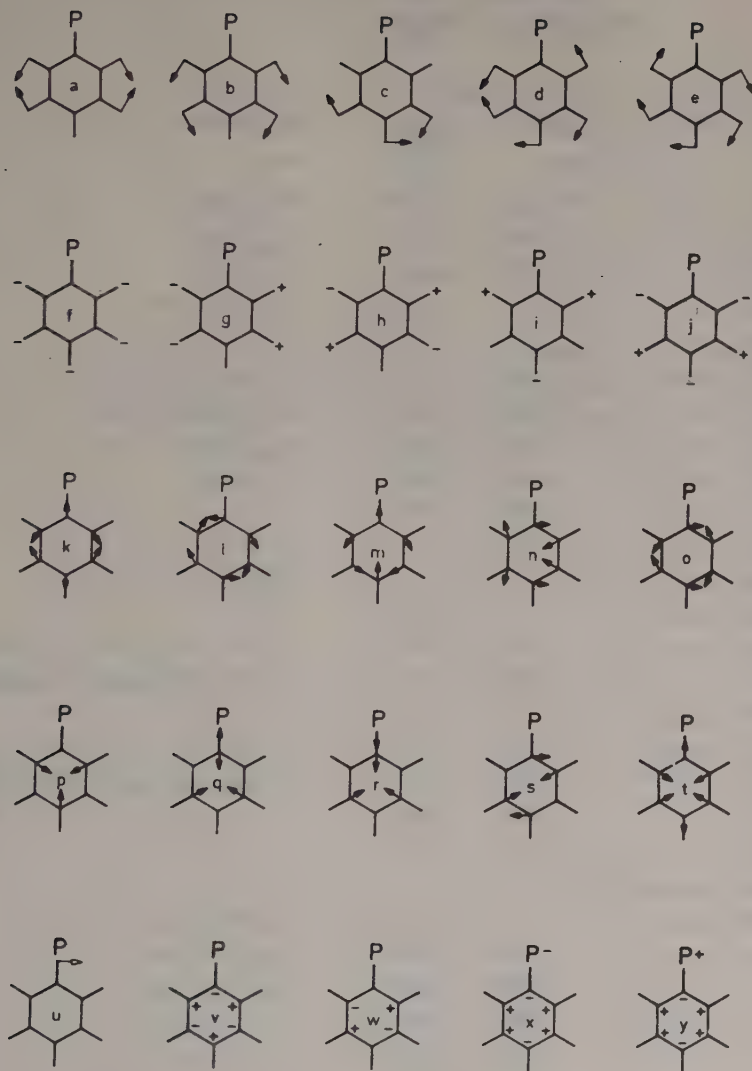


Abbildung 12: Whiffens Nomenklatur (36) zur Vereinfachung der Bezeichnung der Phosphor-Aromaten-Schwingungen.

Tabelle 19: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums des Bis(dimethyl)diphosphindisulfid und deren Zuordnung;  $[\text{Me}_2\text{PS}]_2$

| IR               |                 | Raman            |                 | Zuordnung                                            |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------------------------------------------|
| $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität | $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität |                                                      |
| 2981             | s/m             | 2983             | s/m             | $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$                        |
| 2962             | m               | 2965             | m               | $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$                        |
| 2895             | m               | 2897             | m/st            | $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$                         |
| 2010             | s               | -                | -               | 1282 + 784                                           |
| 1470             | s/br            | -                | -               |                                                      |
| 1410             | Sch             | 1409             | s               |                                                      |
| 1401             | st              | 1399             | m               | $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$                     |
| 1390             | m/s             | 1388             | Sch             | $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$                     |
| 1282             | sst             | 1285             | Sch             | $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$                      |
| -                | -               | 1278             | ss              |                                                      |
| 1265             | Sch             | -                | -               |                                                      |
| 1174             | s               | -                | -               | 573 + 597                                            |
| 1100             | s/br            | -                | -               |                                                      |
| 940              | sst             | 944              | s/m             | $\rho \text{CH}_3$ in plane (gleichtakt)             |
| -                | -               | 918              | s               | $\rho \text{CH}_3$ in plane (gegentakt)              |
| 890              | Sch             | -                | -               |                                                      |
| 881              | sst             | -                | -               | $\rho \text{CH}_3$ out of plane (gleich-<br>takt)    |
| 860              | m               | 860              | ss              | $\rho \text{CH}_3$ out of plane (gegen-<br>takt)     |
| -                | -               | 840              | s/m             |                                                      |
| 820              | m               | -                | -               |                                                      |
| 800              | s/Sch           | -                | -               |                                                      |
| 748              | st              | -                | -               | $\nu_{\text{s}} \text{PC}_2 \text{B}_u$              |
| 734              | sst             | 734              | m/st            | $\nu_{\text{as}} \text{PC}_2 \text{A}_u; \text{B}_g$ |
| -                | -               | 722              | m/st            | $\nu_{\text{s}} \text{PC}_2 \text{A}_g$              |
| -                | -               | 597              | sst             | $\nu \text{P-S A}_g$                                 |
| 573              | sst             | -                | -               | $\nu \text{P-S B}_u$                                 |
| -                | -               | 560              | ss              |                                                      |
| -                | -               | 428              | sst             | $\nu \text{P-P A}_g$                                 |
| -                | -               | 280              | sst             | $\delta \text{PC}_2 \text{A}_g$                      |

Forts. Tab. 19

| IR               |                 | Raman            |                 | Zuordnung                                                        |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                                                                  |
| 278              | m               | -                |                 | δ PC <sub>2</sub> B <sub>u</sub>                                 |
| -                |                 | 268              | m/Sch           | δ PC <sub>2</sub> B <sub>g</sub>                                 |
|                  |                 | 220              | st/sst          | ρ SPC <sub>2</sub> A <sub>g</sub>                                |
|                  |                 | 198              | st              | δ S-P-P-S A <sub>g</sub>                                         |
|                  |                 | 168              | sst             | ω C <sub>2</sub> PS oder τ C <sub>2</sub> PS<br>oder Torsion P-P |

(sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach,  
 ss = sehr schwach, br = breit, Sch = Schulter;  
 p = total polarisiert  $\hat{=}$  Depolarisationsgrad = 0,05;  
 die Depolarisationsgrade wurden nicht korrigiert.)

Tabelle 20: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums des Perdeuterobis(dimethyl)diphosphindisulfid und deren Zuordnung;  $[\text{Me}_2\text{PS}]_2\text{-d}_{12}$

| IR               |                 | Raman            |                 | Zuordnung                                                                       |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität | $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität |                                                                                 |
| 2238             | s/m             | 2238             | s/m             | $\nu_{\text{as}} \text{CD}_3$                                                   |
| 2212             | m/st            | 2212             | m               | $\nu_{\text{as}} \text{CD}_3$                                                   |
| 2118             | m               | 2118             | m/st            | $\nu_{\text{s}} \text{CD}_3$                                                    |
| 1990             | ss              | 1987             | ss              | 2 x 1008                                                                        |
| 1732             | ss              | -                |                 | 1008 + 727                                                                      |
| 1670             | ss/br           | -                |                 | 1008 + 666                                                                      |
| 1620             | ss/br           | -                |                 | 1008 + 610                                                                      |
| 1190             | ss              | -                |                 | 666 + 545                                                                       |
| 1020             | sst             | 1018             | s/m             | $\delta_{\text{as}} \text{CD}_3$                                                |
| 1008             | sst             | 1000             | s/m             | $\delta_{\text{s}} \text{CD}_3$                                                 |
| 935              | ss              | -                |                 | 545 + 402                                                                       |
| 880              | s               | -                |                 |                                                                                 |
| 821              | Sch             | -                |                 |                                                                                 |
| 778              | sst             | 780              | s               | $\rho \text{CD}_3$ in plane                                                     |
| 750              | s/Sch           | 755              | s/m             | $\rho \text{CD}_3$                                                              |
| 727              | m/st            | -                |                 | $\rho \text{CD}_3$ out of plane                                                 |
| -                |                 | 719              | s/m             |                                                                                 |
| 708              | sst             | -                |                 | $\nu_{\text{s}} \text{PC}_2 \text{B}_u$                                         |
| 690              | Sch/ss          | -                |                 |                                                                                 |
| 666              | st              | -                |                 | $\nu_{\text{as}} \text{PC}_2 \text{A}_u$                                        |
| -                |                 | 658              | m               | $\nu_{\text{s}} \text{PC}_2 \text{A}_g$                                         |
| 610              | ss/Sch          | -                |                 |                                                                                 |
| -                |                 | 612              | ss              |                                                                                 |
| -                |                 | 560              | st/sst          | $\nu \text{P-S A}_g$                                                            |
| 545              | sst             | -                |                 | $\nu \text{P-S B}_u$                                                            |
| -                |                 | 402              | sst             | $\nu \text{P-P A}_g$                                                            |
| -                |                 | 263              | m               | $\delta \text{PC}_2 \text{B}_g$                                                 |
|                  |                 | 247              | sst             | $\delta \text{PC}_2 \text{A}_g$                                                 |
|                  |                 | 237              | Sch/m           |                                                                                 |
|                  |                 | 189              | st              | $\rho \text{SPC}_2, \delta \text{S-P-P-S A}_g$                                  |
|                  |                 | 166              | sst             | $\omega \text{C}_2\text{PS oder } \tau \text{C}_2\text{PS}$<br>oder Torsion P-P |

Diskussion der in Tabelle 19 und 20 getroffenen Zuordnungen:

Bis(dimethyl)diphosphindisulfid  $[(CH_3)_2PS]_2$  und  
Bis(dimethyl)diphosphindisulfid- $d_{1,2}$   $[(CD_3)_2PS]_2$

Obwohl im Falle des Bis(dimethyl)diphosphindisulfids bereits sehr früh (27) versucht wurde, das IR- und Ramanspektrum zu interpretieren und auch in neuerer Zeit mehrere Publikationen erschienen, die sich mit diesem Problem beschäftigten (28-30), ist doch nirgendwo eine korrekte Zuordnung zu finden.

Hier soll nun unter Zuhilfenahme des IR- und Ramanspektrums des isotopen Moleküls Bis(dimethyl)diphosphindisulfid- $d_{1,2}$  eine korrekte Zuordnung gegeben werden. Bei dieser neuen Zuordnung kann man von der Erkenntnis profitieren, daß bei der Substitution durch ein schwereres Isotop sich alle Frequenzen nach niedrigeren Wellenzahlen verschieben, und zwar umso mehr, je stärker das schwere Isotop, bzw. das Atom, an dem dieses substituiert wurde, an der Schwingung beteiligt ist. Dies ist auch bei den noch in dieser Arbeit zu besprechenden Dimethylphosphinsäurechloriden und -aziden und ihren  $d_6$ -Analogen zu beobachten, bei denen sich die C-H- bzw. C-D-Valenz- und Deformationsschwingungsfrequenzen zwar nicht im gleichen Verhältnis zueinander ändern, die P=O- bzw. P-S-Valenzschwingung sich aber im Verhältnis dazu um einen sehr viel geringeren Betrag ändert und die mit dem übrigen Molekül so gut wie nicht koppelnden  $N_3$ -Valenzschwingungen innerhalb der Fehlergrenzen lagekonstant bleiben.

Auch am Bis(dimethyl)diphosphindisulfid werden bei den C-D-Valenzschwingungen und  $\delta$ -Deformationen der Methylgruppe relativ zu den analogen C-H-Absorptionen die im Betrag größte Änderung beobachtet (s. Tab. 37, Seite 143 mit den  $\nu(H)/\nu(D)$ -Werten). Der Wert des Quotienten schwankt zwischen 1,37 für die  $\delta$ -Deformationen der Methylgruppe und 1,2 für die Methyl-Rocking-Schwingungen.

Die symmetrische und asymmetrische  $CD_3$ -Valenzschwingung (Werte der entsprechenden C-H-Absorptionen in Klammern) werden im Ultraroten bei 2118 bzw. 2238 und 2212  $cm^{-1}$  (2895 bzw. 2981 und 2962  $cm^{-1}$ ) gefunden, während die Methyl-

deformationen  $\delta_{as}$  und  $\delta_s$  den sehr starken Banden bei 1020 und 1008  $\text{cm}^{-1}$  (1401 und 1390 bzw. 1282  $\text{cm}^{-1}$ ) im IR-Spektrum zugeordnet werden und die Methyl-Rocking-Schwingungen im Ultraroten bei 778, 750 und 727  $\text{cm}^{-1}$  (940, 890, 860 und 820  $\text{cm}^{-1}$ ) erscheinen.

Für die Schwingungen des Grundgerüsts des Bis(dimethyl)-diphosphindisulfids soll die schon im einleitenden Text zum schwingungsspektroskopischen Teil benutzte Nomenklatur, die auch dort durch die entsprechenden Schwingungsbilder veranschaulicht wird, benutzt werden. Aus Gründen der Uebersichtlichkeit wurde, wie dort schon erwähnt, in den Schwingungsbildern auf die Einzeichnung der Gegenbewegungen der übrigen Atome bei der jeweiligen Normalschwingung verzichtet.

Die  $B_u$ - und  $A_g$ - $\text{PC}_2$ -Valenzschwingungen erscheinen im Ultraroten bei 708 bzw. 666 (748 bzw. 734)  $\text{cm}^{-1}$  als sehr starke Absorptionen, während die IR-inaktiven  $B_g$  - bei der Perdeuteroverbindung im Ramanspektrum nicht aufgelöst zu beobachten - und  $A_g$ - $\text{PC}_2$ -Valenzschwingungen im Ramanspektrum bei 658  $\text{cm}^{-1}$  (734 bzw. 722  $\text{cm}^{-1}$ ) erscheinen.

Die durch Alternativverbot gekennzeichneten P-S-Valenzschwingungen werden im Ramanspektrum ( $A_g$ ) bei 560 (597)  $\text{cm}^{-1}$  und im IR-Spektrum ( $B_u$ ) bei 538 (573)  $\text{cm}^{-1}$  in beiden Fällen als sehr intensive Linien beobachtet, während die nur im Ramanspektrum erscheinende, der Rasse  $A_g$  zuzuordnende P-P-Valenzschwingung der sehr starken Bande bei 402 (428)  $\text{cm}^{-1}$  entspricht.

Während beim Perdeutero-derivat für die  $\text{PC}_2$ -Deformationen nur zwei Schwingungen im Ramanspektrum bei 263 ( $B_g$ ) und 247  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_g$ ) erscheinen und die IR-aktive  $B_u$ -Schwingung im nicht mehr vermessenen Bereich unterhalb 250  $\text{cm}^{-1}$  liegen sollte, werden beim isotopen H-Produkt zwei Banden im Ramanspektrum bei 280 ( $A_g$ ) und 268  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_g$ ) und eine Absorption im Ultraroten bei 278  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_u$ ) beobachtet.

Da bei der zur Rasse  $A_g$  zählenden  $\delta$ -SPPS-Deformation, die im Ramanspektrum bei 189 (198)  $\text{cm}^{-1}$  erscheint, die Beeinflussung der Schwingungsfrequenz durch Isotopenverschiebung relativ gering ist (die Methylgruppen vollziehen nur eine

Gegenbewegung und sind nicht direkt an der Schwingung beteiligt), driftet diese Absorptionsbande um nur 9 Wellenzahlen zu niedrigeren Frequenzen; dagegen verschiebt sich die  $\rho$ -C<sub>2</sub>PS-Deformation, die im Ramanspektrum des Bis(dimethyl)diphosphindisulfids als Bande der Rasse A<sub>g</sub> bei 220 cm<sup>-1</sup> zu liegen kommt, im Deuteriumanalogon Diphosphindisulfid so stark durch die direkte Beteiligung der CD<sub>3</sub>-Gruppe an der Schwingung, daß sie zusammen mit der  $\delta$ -SPPS-Deformation bei 189 cm<sup>-1</sup> gefunden wird.

Eine definitive Zuordnung der im Ramanspektrum bei 166 (168) cm<sup>-1</sup> als sehr starke Bande erscheinenden Schwingung soll hier nicht unternommen werden, da in diesem Bereich sowohl die  $\omega$ -C<sub>2</sub>PS- und die  $\tau$ -C<sub>2</sub>PS-Deformationen und die als 19. "Schwingung" bei gehinderter Drehung um die P-P-Achse (Einschränkung um einen Freiheitsgrad) nach der allgemeinen Formel:

Gesamtzahl der Schwingungen  $Z = 3N - 5$

(N = Zahl der im Molekül enthaltenen Atome)

geforderten Torsionsschwingung (s. Abb. 12), die auch von Gerding (29) postuliert und dieser Schwingung zugeordnet wird, erscheinen können.

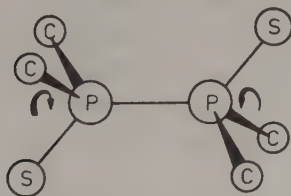
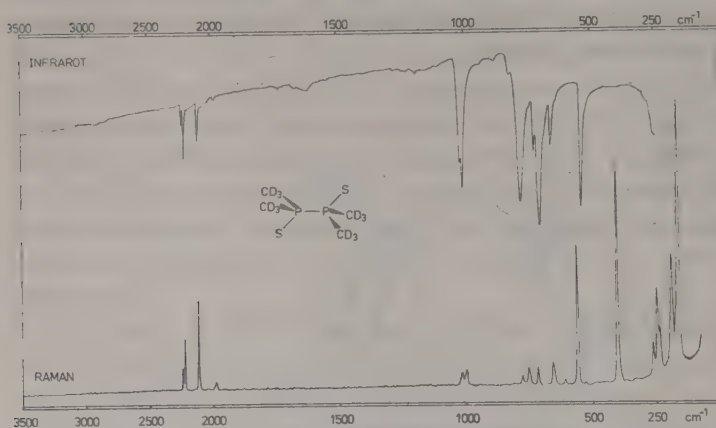
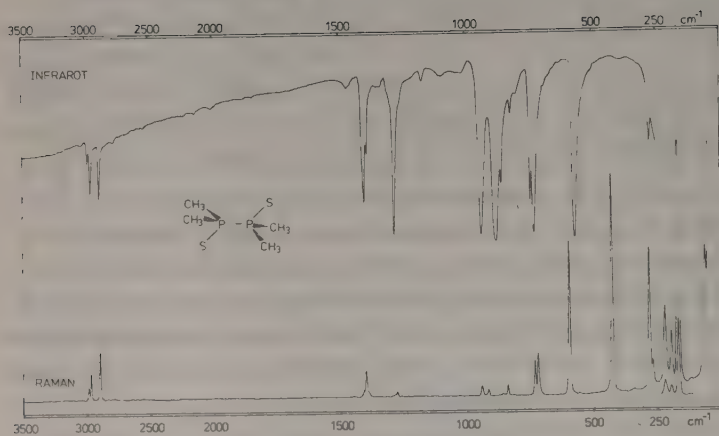


Abbildung 12: P-P-Torsionsschwingung im Bis(dimethyl)-diphosphindisulfid

Auf der folgenden Seite werden die IR- (KBr-Preßling) und Ramanspektren der kristallinen Bis(dimethyl)diphosphindisulfide  $[(CH_3)_2PS]_2$  und  $[(CD_3)_2PS]_2$  gezeigt.



**Abbildung 13:** IR- und Ramanspektren der  
Bis(dimethyl)diphosphindisulfide  
 $[(\text{CH}_3)_2\text{PS}]_2$  und  $[(\text{CD}_3)_2\text{PS}]_2$

Tabelle 21: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums des Perdeuterodimethylphosphinsäurechlorids und deren Zuordnung;  $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}-d_6$

| IR               |                 | Raman            |                 | Zuordnung                          |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------------------------|
| $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität | $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität |                                    |
| 2255             | s/m             | 2260             | s               | } $\nu_{\text{as}} \text{CD}_3$    |
| 2240             | s/m             | -                | -               |                                    |
| 2135             | s/m             | 2150             | st              | $\nu_{\text{s}} \text{CD}_3$       |
| 2020             | ss/br           | 2035             | s               |                                    |
| 1272             | Sch             | -                | -               |                                    |
| 1231             | sst             | 1245             | s/br            | $\nu \text{P=O}$                   |
| 1205             | Sch/br          | -                | -               |                                    |
| 1105             | Sch             | -                | -               |                                    |
| 1050             | st              | -                | -               | } $\delta_{\text{as}} \text{CD}_3$ |
| 1040             | st              | -                | -               |                                    |
| 1030             | st              | 1028             | m               | } $\delta_{\text{s}} \text{CD}_3$  |
| 1019             | st              | -                | -               |                                    |
| 965              | m/br            | 980              | m               |                                    |
| 820              | ss              | -                | -               |                                    |
| 772              | Sch             | -                | -               | $\rho \text{CD}_3$ in plane        |
| 762              | sst             | -                | -               | $\rho \text{CD}_3$ in plane        |
| 745              | Sch             | 750              | s/br            | $\rho \text{CD}_3$ out of plane    |
| 690              | Sch             | 696              | s               | $\nu_{\text{as}} \text{PC}_2$      |
| 631              | m               | 634              | st              | $\nu_{\text{s}} \text{PC}_2$       |
| 608              | ss              | -                | -               |                                    |
| 467              | st              | 475              | s               | $\nu \text{P-Cl}$                  |
| 440              | Sch             | -                | -               |                                    |
| 390              | ss              | -                | -               |                                    |
| 340              | s/m             | 346              | s/m             | $\delta_{\text{as}} \text{OPC}_2$  |
| 325              | s               | 329              | m               | $\delta_{\text{s}} \text{OPC}_2$   |
|                  |                 | 255              | s/m             | $\omega \text{PC}_2$               |
|                  |                 | 211              | st              | $\tau \text{PC}_2$                 |
|                  |                 | 179              | m               | $\rho \text{PC}_2$                 |

Diskussion der in Tabelle 21 getroffenen Zuordnungen:

Dimethylphosphinsäurechlorid- $d_6$  ( $CD_3$ ) $_2P(O)Cl$

Bei der Zuordnung des IR- und Ramanspektrums des Perdeuterodimethylphosphinsäurechlorids werden außer den von Durig (37) publizierten IR- und Ramanspektren des Dimethylphosphinsäurechlorids ( $CH_3$ ) $_2P(O)Cl$  die IR- und Ramanspektren des Perdeuterotrimethylphosphins (38) herangezogen. Die von Durig veröffentlichten Werte werden hier jeweils in Klammern hinter den entsprechenden Absorptionen der Deuteriumverbindung angegeben.

Setzt man die Absorptionen des Deuterotrimethylphosphins mit denen der entsprechenden Wasserstoffverbindung (38) in Relation, so zeigen diese sehr ähnlichen Verschiebungen wie sie bei Vergleich zwischen Dimethylphosphinsäurechlorid und seinem  $d_6$ -Analogen gefunden werden.

Die symmetrischen und asymmetrischen C-D-Valenzschwingungen erscheinen im IR-Spektrum bei 2135 bzw. 2255 und 2240  $cm^{-1}$  (2916 bzw. 2988  $cm^{-1}$ ), während im Ramanspektrum starke bzw. schwache Banden bei 2150 bzw. 2260  $cm^{-1}$  (2917 bzw. 3000  $cm^{-1}$ ) gefunden werden. Die  $CD_3$ -Deformationen spalten ähnlich wie von Durig (37) bei der entsprechenden Wasserstoffverbindung beobachtet wurde, im IR-Spektrum in vier starke Banden bei 1050, 1040 bzw. 1030 und 1019  $cm^{-1}$  (1412, 1400 bzw. 1303 und 1292  $cm^{-1}$ ) auf, während sie beim Trimethylphosphin und Trimethylphosphin- $d_3$  bei 1441, 1430, 1416, 1325 und 1312 bzw. 1062, 1054, 1046, 1034 und 1019  $cm^{-1}$  gefunden werden.

Die  $CD_3$ -Rocking-Absorptionen gliedern sich im IR-Spektrum auf in symmetrische und asymmetrische  $\rho$ - $CD_3$ -Gleichtaktschwingungen bei 772 und 762  $cm^{-1}$  (930 und 906  $cm^{-1}$ ) und symmetrische und asymmetrische  $\rho$ - $CD_3$ -Gegentaktschwingungen bei 745 (865)  $cm^{-1}$  auf.

Die P=O-Valenzschwingung ändert ihre Lage im IR-Spektrum bei der Substitution H gegen D in den Methylgruppen um nur 15 Wellenzahlen nach niedrigeren Frequenzen, so daß die Ultrarotabsorption bei 1231 (1246)  $cm^{-1}$  zu liegen kommt.

Vergleicht man die von Park (38) gemessenen Werte für das Trimethylphosphin bzw. das Perdeuterotrimethylphosphin mit denen des Dimethylphosphinsäurechlorids bzw. des hier registrierten Deuterium-Analogen, so sind die im Ultrarot-Spektrum als Schulter bzw. mittelstarke Bande bei 690 bzw. 631  $\text{cm}^{-1}$  (751 bzw. 696  $\text{cm}^{-1}$ ) erscheinenden Absorptionen der asymmetrischen bzw. symmetrischen Phosphor-Methyl-Schwingung zuzuordnen.

Die P-Cl-Valenzschwingung taucht im Ramanspektrum als starke Bande bei 475  $\text{cm}^{-1}$  (487  $\text{cm}^{-1}$ ) auf; während die Winkeldeformationsschwingungen des Winkels  $\text{O}=\text{P}-\text{C}$  und  $\text{O}=\text{P}-\text{Cl}$  von Durig den Ultrarot-Absorptionen bei 367 bzw. 334  $\text{cm}^{-1}$  zugeordnet werden, sollen die im IR-Spektrum des Perdeuterodimethylphosphinsäurechlorids erscheinenden Banden der  $\delta_{\text{as}}\text{C}_2\text{PO}$ - und der  $\delta_{\text{s}}\text{C}_2\text{PO}$ -Absorption zugeordnet werden. Im Bereich unterhalb von 250  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen im Ramanspektrum sowohl  $\omega$ - $\text{PC}_2$ -,  $\tau$ - $\text{PC}_2$ - als auch  $\rho$ - $\text{PC}_2$ -Deformationen, die hier jedoch nicht zweifelsfrei unterschieden werden können. Das IR- und Ramanspektrum des Dimethylphosphinsäurechlorids- $\text{d}_6$  wird in Abb. 14 gezeigt. Für das IR-Spektrum wurde das Chlorid geschmolzen und in kapillarer Schicht aufgenommen, während für die Aufnahme des Ramanspektrums eine Lösung in Benzol bzw. Deutero-Benzol verwendet wurde.

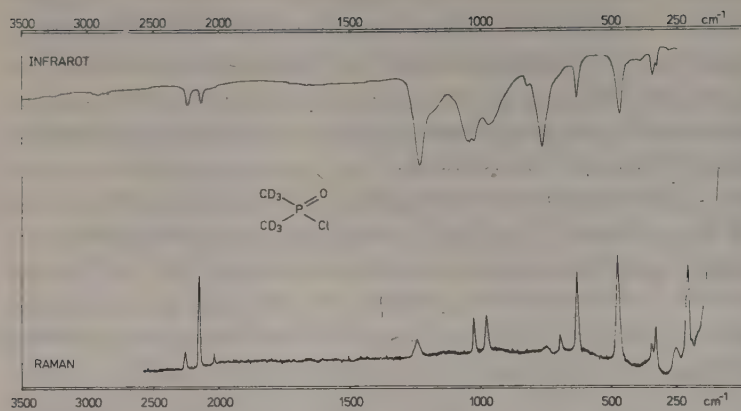


Abbildung 14: IR- und Ramanspektrum des Dimethylphosphin-  
säurechlorids- $\text{d}_6$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$

Tabelle 22: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums des Perdeuterodimethylthiophosphinsäurechlorids und deren Zuordnung;  $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}-\text{d}_6$

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                                       |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------------------|
| $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität | $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität |                 |                                                 |
| 2235             | s/Sch           | 2245             | m               | 0,7             | $\nu_{\text{as}}$ $\text{CD}_3$ gegentakt       |
| 2230             | m               | 2232             | m               | 0,7             | $\nu_{\text{as}}$ $\text{CD}_3$ gleichtakt      |
| 2123             | m               | 2135             | sst             | p               | $\nu_{\text{s}}$ $\text{CD}_3$                  |
| -                |                 | 2019             | m               | p               |                                                 |
| 1235             | s               | -                |                 |                 |                                                 |
| 1050             | s/Sch           | -                |                 |                 | $\delta_{\text{as}}$ $\text{CD}_3$              |
| 1025             | Sch             | -                |                 |                 | } $\delta_{\text{s}}$ $\text{CD}_3$             |
| 1018             | st/sst          | 1020             | m               | 0,5             |                                                 |
| 845              | ss              | -                |                 |                 |                                                 |
| 802              | sst             | 792              | m               | p               | $\rho$ $\text{CD}_3$ in plane                   |
| 738              | sst             | 737              | s/m             | 0,7             | $\rho$ $\text{CD}_3$ out of plane               |
| 666              | m/st            | 668              | s/m             | 0,6             | $\nu_{\text{s}}, \nu_{\text{as}}$ $\text{PC}_2$ |
| 572              | st/sst          | 573              | sst             | 0,05            | $\nu$ P-S                                       |
| 442              | st              | 446              | sst             | 0,08            | $\nu$ P-Cl                                      |
| 420              | s/Sch           | -                |                 |                 |                                                 |
|                  |                 | 243              | st              | 0,6             | $\delta$ $\text{PC}_2$                          |
|                  |                 | 185              | st              | 0,6             | $\omega$ $\text{PC}_2$ oder $\delta$ Cl-P-S     |

Diskussion der in Tabelle 22 getroffenen Zuordnungen:

Dimethylthiophosphinsäurechlorid-d<sub>6</sub> (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(S)Cl

Ebenso wie beim Dimethylphosphinsäurechlorid-d<sub>6</sub> werden bei der hier vorliegenden Thioverbindung die Zuordnungen unter Zuhilfenahme der von Park (38) veröffentlichten IR- und Ramanspektren des Perdeuterotrimethylphosphins getroffen. Die von Durig (37) publizierten schwingungsspektroskopischen Daten des Dimethylthiophosphinsäurechlorids (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(S)Cl sind hier in Klammern hinter den entsprechenden Werten aufgeführt.

Die in Gegen- und Gleichtaktschwingung aufgespaltene asymmetrische CD<sub>3</sub>-Valenzschwingung erscheint im Ultrarot-Spektrum bei 2235 und 2230 (2990) cm<sup>-1</sup>, während die symmetrische CD<sub>3</sub>-Valenzschwingung bei 2123 (2915) cm<sup>-1</sup> im IR- und bei 2135 (2911) cm<sup>-1</sup> im Ramanspektrum als sehr starke, fast vollständig polarisierte Linie erscheint.

Die symmetrischen und asymmetrischen CD<sub>3</sub>-Deformationen werden bei 1025, 1018 bzw. 1050 cm<sup>-1</sup> (1299, 1289 bzw. 1408 cm<sup>-1</sup>) beobachtet, während die CD<sub>3</sub>-Rocking-Absorptionen im IR-Spektrum als sehr starke Banden bei 802 (in plane) und 738 cm<sup>-1</sup> (out of plane) (954, 915 und 857 cm<sup>-1</sup>) zu finden sind.

Für die PC<sub>2</sub>-Valenzschwingung wird, wie schon Durig (37) fand, keine Aufspaltung beobachtet; diese liegt im IR-Spektrum bei 666 (750) cm<sup>-1</sup>.

Die sehr starken IR-Absorptionen bei 572 (608) cm<sup>-1</sup> und 442 (455) cm<sup>-1</sup> werden der P-S- bzw. der P-Cl-Valenzschwingung zugeordnet. Diese Banden tauchen im Ramanspektrum ebenfalls als sehr starke, fast vollständig polarisierte Banden bei 573 (612) bzw. 446 (457) cm<sup>-1</sup> auf. Die im Ramanspektrum bei 243 und 185 cm<sup>-1</sup> erscheinenden Banden, die bereits außerhalb des IR-spektroskopisch vermessenen Bereichs liegen, werden der δ-PC<sub>2</sub> bzw. der Cl-P-S-Deformationsschwingung (276 cm<sup>-1</sup>) oder der ω-PC<sub>2</sub>-Deformation (217 cm<sup>-1</sup>) zugeordnet.

Abb. 15 zeigt das IR- und Ramanspektrum des Dimethylthiophosphinsäurechlorids-d<sub>6</sub>.

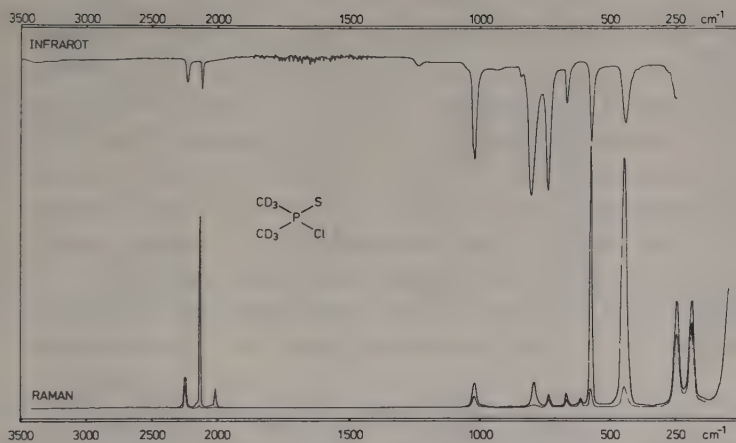


Abbildung 15: IR- und Ramanspektrum des Dimethylthio-  
phosphinsäurechlorids- $\text{d}_6$   $(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$

Tabelle 23: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums des Perdeuterodimethylphosphinsäureazids und deren Zuordnung;  $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3\text{-d}_6$

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                                                                                                          |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität | $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität |                 |                                                                                                                    |
| 3390             | s               | -                | -               |                 | $\nu_s + \nu_{as} \text{ N}_3$                                                                                     |
| 2505             | ss              | -                | -               |                 | $2 \times \nu_s \text{ N}_3$                                                                                       |
| 2235             | s               | 2250             | m               | 0,7             | $\nu_{as} \text{ CD}_3$                                                                                            |
| 2145             | sst             | 2145             | sst             | p               | $\nu_{as} \text{ N}_3 / \nu_s \text{ CD}_3$                                                                        |
| -                | -               | 2032             | s/m             | p               |                                                                                                                    |
| 1395             | ss              | -                | -               |                 |                                                                                                                    |
| -                | -               | 1320             | Sch             | p               |                                                                                                                    |
| 1268             | st              | 1272             | m               | 0,1             | $\nu_s \text{ N}_3$                                                                                                |
| 1223             | st/sst          | 1218             | m/st            | 0,1             | $\nu \text{ P=O}$                                                                                                  |
| 1190             | Sch             | -                | -               |                 |                                                                                                                    |
| 1125             | Sch             | -                | -               |                 |                                                                                                                    |
| 1046             | st              | 1045             | Sch             | 0,6             | $\delta_{as} \text{ CD}_3$                                                                                         |
| 1023             | m/st            | 1028             | m/st            | 0,15            | $\delta_s \text{ CD}_3$                                                                                            |
| -                | -               | 990              | m               | p               | $\delta_s \text{ CD}_3$                                                                                            |
| 940              | m               | -                | -               |                 |                                                                                                                    |
| 830              | Sch             | -                | -               |                 | $\rho \text{ CD}_3$                                                                                                |
| 772              | st/sst          | 780              | Sch/br          | 0,1             | $\rho \text{ CD}_3$                                                                                                |
| 740              | Sch             | 750              | m               | p               | $(\nu \text{ P-N} + \delta \text{ N}_3)$<br>gleichtakt, $\nu_{as} \text{ PC}_2$                                    |
| -                | -               | 700              | s               | p               |                                                                                                                    |
| 630              | s/m             | 638              | st              | 0,05            | $\nu_s \text{ PC}_2$                                                                                               |
| 553              | Sch             | -                | -               |                 | $\gamma \text{ N}_3$                                                                                               |
| 532              | m/st            | 535              | sst             | p               | $(\nu \text{ P-N} + \delta \text{ N}_3)$<br>gegentakt                                                              |
| 380              | m               | 382              | s/m             | 0,85            | $\delta \text{ O(N)PC}_2$ gleichtakt                                                                               |
| 356              | m               | 357              | s/m             | 0,85            | $\delta \text{ O(N)PC}_2$ gegentakt                                                                                |
| 270              | Sch             | 270              | s/m             | 0,5             | $\left. \begin{array}{l} \omega \text{ PC}_2 \\ \tau \text{ PC}_2 \\ \delta \text{ O(N)PC}_2 \end{array} \right\}$ |
|                  |                 | 240              | m               | 0,7             |                                                                                                                    |
|                  |                 | 219              | m               | 0,7             |                                                                                                                    |
|                  |                 | 138              | m               | 0,5             |                                                                                                                    |

Diskussion der in Tabelle 23 getroffenen Zuordnungen:

Dimethylphosphinsäureazid-d<sub>6</sub> (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(O)N<sub>3</sub>

Zur Ueberprüfung der Zuordnungen der Ultrarot- und Raman-schwingungen des Dimethylphosphinsäureazids (1) wurde die entsprechende perdeuterierte Verbindung hergestellt und das Schwingungsspektrum aufgenommen. Die Frequenzen der Absorptionen des Dimethylphosphinsäureazids (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(O)N<sub>3</sub> befinden sich jeweils in Klammern hinter den Werten der deuterierten Verbindung. Die symmetrische CD<sub>3</sub>-Valenz-schwingung erscheint im IR-Spektrum als schwache Absorp-tion bei 2235 (2993) cm<sup>-1</sup>, während die symmetrische CD<sub>3</sub>-Valenzschwingung unter der im IR-Spektrum sehr starken asymmetrischen N<sub>3</sub>-Valenzschwingung, die bei 2145 (2143) cm<sup>-1</sup> liegt, verschwindet; dagegen wird die N<sub>3</sub>-Valenz-schwingung im Ramanspektrum von der immer sehr starken symmetrischen CD<sub>3</sub>-Valenzschwingung bei 2145 (2933) cm<sup>-1</sup> verdeckt.

Bei 1046 bzw. 1023 cm<sup>-1</sup> (1423 bzw. 1309 und 1299 cm<sup>-1</sup>) werden im IR-Spektrum die asymmetrische und symmetrischen δ-CD<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen beobachtet, während die CD<sub>3</sub>-Rocking-Schwingungen in der starken, breiten, aber wenig strukturierten Absorption mit dem Maximum bei 772 cm<sup>-1</sup> zu suchen sind (938, 917 und 880 cm<sup>-1</sup>). Unter dieser sehr breiten, starken Bande muß außerdem noch die asymmetrische PC<sub>2</sub>-Valenzschwingung (760 cm<sup>-1</sup>) und die durch Fermi-Resonanz entstandene (νP-N + δN<sub>3</sub>)-Gleichtaktschwingung (735 cm<sup>-1</sup>) liegen. Letztere Absorption sollte ein wenig zu höheren Wellenzahlen verschoben sein, da ihr Gegen-stück, die (νP-N + δN<sub>3</sub>)-Gegentaktschwingung im IR-Spektrum bei 532 (554) cm<sup>-1</sup> gefunden wird. Aus dem Ramanspektrum ist eine bessere Differenzierung möglich, daher wird die Bande bei 750 cm<sup>-1</sup> (732 cm<sup>-1</sup>) der vorher schon erwähnten (νP-N + δN<sub>3</sub>)-Gleichtaktschwingung zugeordnet, während die asymmetrische PC<sub>2</sub>-Valenzschwingung der bei 740 cm<sup>-1</sup> (760 cm<sup>-1</sup>) im IR-Spektrum erscheinenden Schulter zuge-schrieben und die symmetrische PC<sub>2</sub>-Valenzschwingung in der starken Bande bei 638 (707) cm<sup>-1</sup> gefunden wird.

Ebenso wie die zuvor diskutierten Schwingungen verändern auch die unterhalb von  $400\text{ cm}^{-1}$  erscheinenden Gerüstdeformationen, wie die  $\delta\text{C}_2\text{P}(\text{O})\text{N}$  ihre Frequenz, so daß im vorliegenden Spektrum die Gleichtaktschwingung dieser Deformation der Bande bei  $382\text{ cm}^{-1}$  und die Gegentaktschwingung der Raman-Linie bei  $357\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. In dem langwelligen Bereich unterhalb von  $270\text{ cm}^{-1}$  sind im Ramanspektrum noch die  $\omega\text{-PC}_2$ - und  $\tau\text{-PC}_2$ -Deformationen zu suchen, die jedoch nicht einzeln zugeordnet werden.

Die  $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei  $1223\text{ (}1214\text{)}\text{ cm}^{-1}$  wird in der Perdeuteroverbindung geringfügig nach höheren Wellenzahlen verschoben; auch für die symmetrische und asymmetrische Azidvalenzschwingung und ihrem gemeinsamen Oberton ist keine Verschiebung (innerhalb der Fehlergrenzen) festzustellen; man findet sie bei  $1268$  bzw.  $2145$  und  $3390\text{ cm}^{-1}$  ( $1268$  bzw.  $2143$  und  $3397\text{ cm}^{-1}$ ) im IR-Spektrum. Zusätzlich ist im IR-Spektrum noch die als Schulter auftauchende  $\gamma\text{-N}_3$ -Deformation bei  $553\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die in der nicht deuterium-substituierten Verbindung von der ( $\nu\text{P-N} + \delta\text{N}_3$ )-Gegentaktschwingung überdeckt wird.

Die IR- und Ramanspektren des Dimethylphosphinsäureazids und des Dimethylphosphinsäureazids- $\text{d}_6$  werden in Abb. 16 gezeigt.

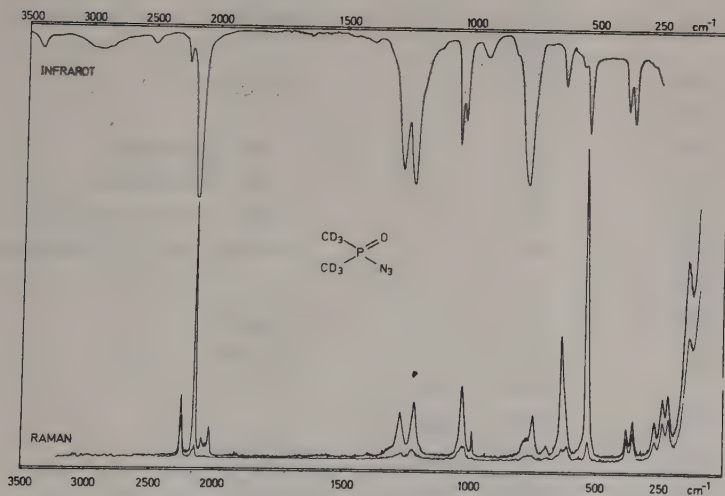
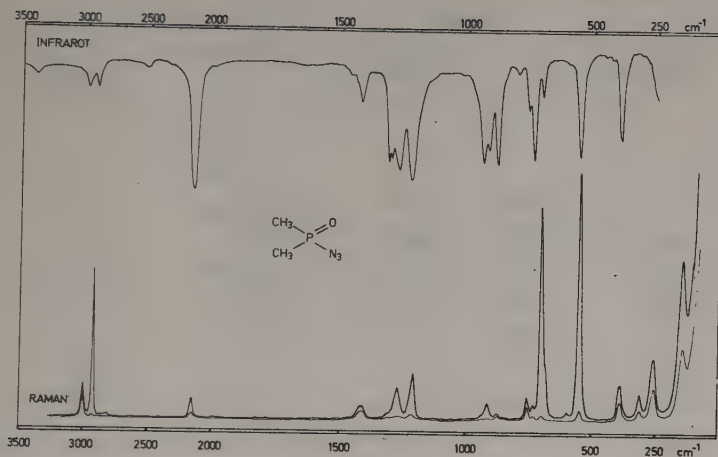


Abbildung 16: IR- und Ramanspektren des Dimethylphosphin-  
säureazids  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$  (1) und des  
Dimethylphosphinsäureazids- $\text{d}_6$   $(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$

Tabelle 24: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums des Perdeuterodimethylthiophosphinsäureazids und deren Zuordnung,  $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3\text{-d}_6$

| IR               |                 | Raman            |                 | Zuordnung                                                     |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------|
| $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität | $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität |                                                               |
| 3392             | s               | -                | -               | $\nu_{\text{S}} + \nu_{\text{aS}} \text{ N}_3$                |
| 2528             | s               | -                | -               | $2 \times \nu_{\text{S}} \text{ N}_3$                         |
| 2240             | s/m             | 2246             | s/m             | $\nu_{\text{aS}} \text{ CD}_3$                                |
| 2230             | Sch             | 2237             | m               |                                                               |
| 2150             | st              | 2148             | s               | $\nu_{\text{aS}} \text{ N}_3$                                 |
| 2125             | Sch             | 2128             | m/s             | $\nu_{\text{S}} \text{ CD}_3$                                 |
| -                |                 | 2018             | s               |                                                               |
| 1287             | Sch             | -                | -               |                                                               |
| 1272             | st              | 1270             | s               | $\nu_{\text{S}} \text{ N}_3$                                  |
| 1248             | Sch             | -                | -               |                                                               |
| 1147             | ss              | -                | -               |                                                               |
| 1103             | ss              | -                | -               |                                                               |
| 1025             | st              | 1023             | s/m             | $\delta_{\text{aS}} \text{ CD}_3$                             |
| -                |                 | 1018             | s               |                                                               |
| 1012             | m/st            | 1010             | s               | $\delta_{\text{S}} \text{ CD}_3$                              |
| 845              | Sch             | -                | -               |                                                               |
| 815              | Sch             | -                | -               | $\rho \text{ CD}_3 \text{ in plane}$                          |
| 795              | st              | -                | -               | $\rho \text{ CD}_3 \text{ in plane}$                          |
| 770              | st              | 780              | s               | $\rho \text{ CD}_3 \text{ out of plane}$                      |
| 738              | st              | 738              | s               | $(\nu_{\text{P-N}} + \delta_{\text{N}_3}) \text{ gleichtakt}$ |
| 700              | Sch             | -                | -               |                                                               |
| 682              | s/m             | 678              | s               | $\nu_{\text{aS}} \text{ PC}_2$                                |
| 665              | m               | 667              | ss              | $\nu_{\text{S}} \text{ PC}_2$                                 |
| -                |                 | 658              | ss              |                                                               |
| 610              | Sch             | 613              | ss              |                                                               |
| 570              | st              | 568              | st              | $\nu \text{ P-S}$                                             |
| 550              | m               | 542              | ss              | $\gamma \text{ N}_3$                                          |
| 516              | st              | 512              | sst             | $(\nu_{\text{P-N}} + \delta_{\text{N}_3}) \text{ gegentakt}$  |

Forts. Tab. 24

| IR               |                 | Raman            |                 | Zuordnung                                                                                                          |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                                                                                                                    |
| 312              | st              | 308              | st              | $\delta_{as} \text{ C}_2\text{PN}$                                                                                 |
| 281              | m               | 278              | ss              | $\delta_s \text{ C}_2\text{PN}$                                                                                    |
|                  |                 | 242              | m               | $\left. \begin{array}{l} \omega \text{ PC}_2 \\ \tau \text{ PC}_2 \\ \delta \text{ S(N)PC}_2 \end{array} \right\}$ |
|                  |                 | 212              | m               |                                                                                                                    |
|                  |                 | 195              | m               |                                                                                                                    |
|                  |                 | 150              | Sch             |                                                                                                                    |
|                  |                 | 121              | m/s             |                                                                                                                    |

Diskussion der in Tabelle 24 getroffenen Zuordnungen:

Dimethylthiophosphinsäureazid-d<sub>6</sub> (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(S)N<sub>3</sub>

Ebenso wie in den Isotopen Dimethylphosphinsäureaziden werden beim Dimethylthiophosphinsäureazid und seinem perdeutერიerten Analogon wiederum Absorptionen gefunden, die sich bei der Substitution durch Deuterium nicht verändern und solche, die sich mehr oder minder stark verändern.

Zu den Absorptionen, die sich nicht verändern, gehören wiederum die mit dem Restmolekül nicht koppelnden asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Azidogruppe, die im Ultraroten bei 2142 (2143) cm<sup>-1</sup> bzw. 1272 (1268) cm<sup>-1</sup> erscheinen. Ihr gemeinsamer Kombinations-ton und die γ-N<sub>3</sub>-Deformation, die nur im IR-Spektrum auftauchen, verschieben sich jeweils langwellig um 13 Wellenzahlen, so daß man sie bei 3390 (3403) bzw. 547 (560) cm<sup>-1</sup> findet. Nicht ganz so gering wie bei der entsprechenden P=O-Verbindung ist hier die Verschiebung der P-S-Valenzschwingung, die bei 571 (600) cm<sup>-1</sup> gefunden wird. Dies deckt sich mit der ähnlich starken Verschiebung der P-S-Valenzschwingung beim Dimethylthiophosphinsäurechlorid und ihrer perdeutერიerten Verbindung.

Die Verschiebungen der C-D-Valenz- und Deformationsschwingungen sind dagegen naturgemäß viel größer; so wird die asymmetrische Valenzschwingung bei 2235 und 2228 (2994 und 2982) cm<sup>-1</sup> gefunden. Während die symmetrische CD<sub>3</sub>-Valenzschwingung im IR-Spektrum nur als Schulter der asymmetrischen Azidvalenzschwingung bei 2123 (2908) cm<sup>-1</sup> auftaucht, erscheinen die zwei Schwingungen im Raman-spektrum bei 2128 (2915) cm<sup>-1</sup> dagegen mit vertauschter Intensität. Die symmetrischen und asymmetrischen CD<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen werden im IR-Spektrum als starke Banden bei 1010 bzw. 1025 cm<sup>-1</sup> (1308, 1295, 1282 bzw. 1412 und 1391 cm<sup>-1</sup>) und die CD<sub>3</sub>-Rocking-Absorptionen bei 815, 795 und 770 (920 und 865) cm<sup>-1</sup> beobachtet.

Wie schon beim Dimethylphosphinsäureazid und der analogen Deuteriumverbindung bemerkt wurde, nimmt die Wechselwirkung zwischen der  $\nu$ P-N- und der  $\delta$ -N<sub>3</sub>-Schwingung auch hier zu, was durch ein weiteres Auseinanderrücken der beiden Banden angezeigt wird. So findet man die ( $\nu$ P-N +  $\delta$ N<sub>3</sub>)-Gleichtaktschwingung bei 740 (722) cm<sup>-1</sup> und die entsprechende Gegentaktbewegung bei 516 (538) cm<sup>-1</sup> im Ultrarotspektrum.

Die im Ramanspektrum bei 308 bzw. 278 (338 bzw. 308) cm<sup>-1</sup> scheinenden Skelettdeformationen werden der asymmetrischen bzw. symmetrischen  $\delta$ C<sub>2</sub>PN-Deformation zugeordnet, während die  $\omega$ PC<sub>2</sub>-,  $\tau$ PC<sub>2</sub>- und die  $\delta$ -C<sub>2</sub>P(S)N-Deformationen im Ramanspektrum mit kleineren Wellenzahlen als 250 cm<sup>-1</sup> erscheinen.

Die relativ niedrige P-S-Valenzschwingungsfrequenz, die sowohl beim Dimethylthiophosphinsäureazid (1), seinem Deuteriumanalogen als auch bei den entsprechenden Chloriden beobachtet wird, muß mit einer stark herabgesetzten Bindungsordnung (ca. 1) erklärt werden.

Die IR- und Ramanspektren des Dimethylthiophosphinsäureazids und des Dimethylthiophosphinsäureazids-d<sub>6</sub> werden in Abb. 17 gezeigt.

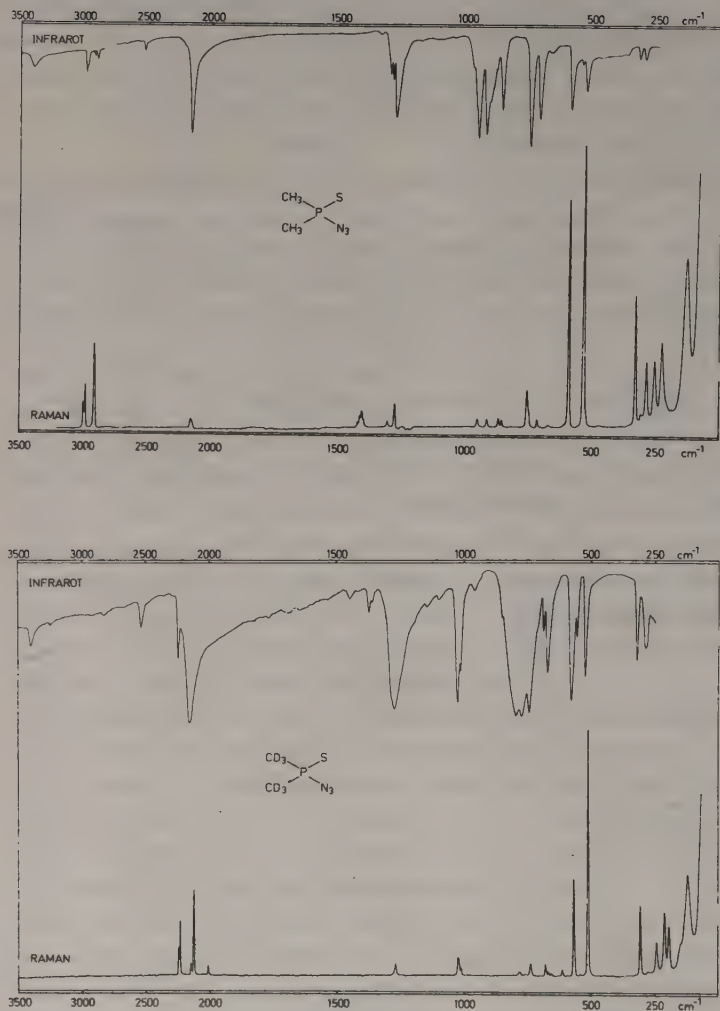


Abbildung 17: IR- und Ramanspektren des Dimethylthio-  
 phosphinsäureazids (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(S)N<sub>3</sub> und des  
 Dimethylthiophosphinsäureazids-d<sub>6</sub>, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(S)N<sub>3</sub>

Tabelle 25: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums des Dimethylselenophosphinsäureazids und deren Zuordnung;  $\text{Me}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$  (KBr-Preßling)

| IR               |                 | Raman            |                 | Zuordnung                                             |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------------------------------------------|
| $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität | $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität |                                                       |
| 3402             | s/m             | -                | -               | $\nu_s + \nu_{as} \text{ N}_3$                        |
| 2978             | s               | 2981             | m               | $\nu_{as} \text{ CH}_3$                               |
| 2962             | s               | 2968             | st              | $\nu_{as} \text{ CH}_3$                               |
| 2890             | ss/br           | 2895             | sst             | $\nu_s \text{ CH}_3$                                  |
| -                | -               | 2780             | ss              |                                                       |
| 2532             | ss              | -                | -               | $2 \times \nu_s \text{ N}_3$                          |
| 2151             | sst             | 2145             | m               | $\nu_{as} \text{ N}_3$                                |
| 2115             | Sch             | -                | -               |                                                       |
| 1409             | s               | 1413             | m               | } $\delta_{as} \text{ CH}_3$                          |
| -                | -               | 1408             | Sch             |                                                       |
| 1397             | s/m             | 1392             | m               |                                                       |
|                  |                 | 1388             | Sch             | } $\delta_s \text{ CH}_3$                             |
| 1295             | st              | 1299             | ss              |                                                       |
| 1285             | Sch             | -                | -               |                                                       |
| 1278             | sst             | 1278             | st              | $\nu_s \text{ N}_3$                                   |
| 1078             | ss              | 1081             | s               |                                                       |
| 961              | sst             | 952              | m               | $\rho \text{ CH}_3$ in plane (gleichtakt)             |
| 922              | sst             | -                | -               | $\rho \text{ CH}_3$ in plane (gegentakt)              |
| -                | -               | 908              | st              | $\rho \text{ CH}_3$ in plane (gegentakt)              |
| 861              | sst             | 861              | s/m             | $\rho \text{ CH}_3$ out of plane (gleichtakt)         |
| 850              | Sch             | 850              | st              | $\rho \text{ CH}_3$ out of plane (gegentakt)          |
| 753              | s/m             | 751              | st              | $\nu_{as} \text{ PC}_2$                               |
| 740              | ss              | 742              | Sch             |                                                       |
| 726              | st/sst          | 722              | st              | $(\nu_{\text{P-N}} + \delta_{\text{N}_3})$ gleichtakt |
| 703              | sst             | 700              | st/sst          | $\nu_s \text{ PC}_2$                                  |
| 542              | sst             | 536              | sst             | $(\nu_{\text{P-N}} + \delta_{\text{N}_3})$ gegentakt  |
| 451              | st              | 445              | sst             | $\nu \text{ P-Se}$                                    |
| 291              | Sch             | 286              | sst             | $\delta_{as} \text{ C}_2\text{PN}$                    |
| -                | -               | 258              | sst             | $\delta_s \text{ C}_2\text{PN}$                       |
|                  |                 | 240              | st              | $\omega \text{ PC}_2$                                 |
|                  |                 | 212              | s/m             | $\tau \text{ PC}_2$                                   |

Diskussion der in Tabelle 25 getroffenen Zuordnungen:

Dimethylselenophosphinsäureazid  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

Die im IR- und Ramanspektrum gemessenen Frequenzen des Dimethylselenophosphinsäureazids wurden unter Zuhilfenahme der entsprechenden Spektren des Dimethylphosphinsäureazids (1) und des Dimethylthiophosphinsäureazids (1) zugeordnet.

Die IR-Absorptionen bei 2978, 2962 bzw. 2890  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen asymmetrischen und symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingungen, während die asymmetrischen und symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen im Ultraroten bei 1409, 1397 bzw. 1295 und 1285  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen. Die  $\text{CH}_3$ -Rocking-Schwingungen werden zwischen 961 und 850  $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum beobachtet und spalten in Gleich- und Gegentaktschwingungen auf.

In dem Bereich zwischen 3000 und 850  $\text{cm}^{-1}$  tauchen im IR-Spektrum des Dimethylselenophosphinsäureazids zwei weitere, sehr starke Banden auf, wovon die bei höheren Wellenzahlen liegende Absorption bei 2151  $\text{cm}^{-1}$  der asymmetrischen  $\text{N}_3$ -Valenzschwingung und die andere frequenztiefer bei 1278  $\text{cm}^{-1}$  der symmetrischen  $\text{N}_3$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist. Beide zusammen haben im IR-Spektrum bei 3402  $\text{cm}^{-1}$  einen Kombinationston, durch den sie zweifelsfrei identifiziert werden können. Zusätzlich erzeugt die symmetrische  $\text{N}_3$ -Valenzschwingung einen bei vielen Phosphinsäureaziden gefundenen, charakteristischen Oberton bei 2532  $\text{cm}^{-1}$ .

Die symmetrische und asymmetrische  $\text{PC}_2$ -Valenzschwingung wird den Absorptionen bei 703 bzw. 753  $\text{cm}^{-1}$  zugeordnet; ähnliche Frequenzen haben diese Schwingungen auch beim Dimethylphosphinsäureazid (1) und -chlorid (37), beim Trimethylphosphinoxid (40), Trimethylphosphin (38, 41) und Dimethylphosphorchlorid (42).

Eine starke Ultraabsorption um 550  $\text{cm}^{-1}$  im Spektrum des Azidotrimethylphosphonium-hexachloroantimonats wurde von Schmidt (43) der  $\gamma$ - $\text{N}_3$ -Deformation zugeordnet, dann von ihm revidiert (44, 45) und der  $\delta$ - $\text{N}_3$ -Schwingung zugeschrieben.

Als Begründung für die frequenztiefe Lage wurde eine Kopplung mit der P-N-Valenzschwingung vorgeschlagen. Anhand einer groben Ueberschlagsrechnung wurde eine solche Kopplung dann bei den Dialkylphosphinsäureaziden (1, 1a) bewiesen. Sie ist in Abb. 11, S. 67 dargestellt und wird auch hier bei allen registrierten Phosphinsäureaziden gefunden. Im Fall des Dimethylselenophosphinsäureazids liegt die Gleich- und Gegentaktabsorption bei 726 bzw. 542  $\text{cm}^{-1}$ .

Die IR-Bande bei 451  $\text{cm}^{-1}$  und ihr als stärkste Linie im Ramanspektrum bei 445  $\text{cm}^{-1}$  erscheinendes Gegenstück sind der P-Se-Valenzschwingung zuzuordnen. Corbridge (46) fand bei Verbindungen des Typs  $\text{R}_3\text{P-Se}$  einen Bereich für die P-Se-Valenzschwingung von 595-422  $\text{cm}^{-1}$ . Da sich sowohl im Raman- als auch Ultrarotspektrum innerhalb dieses Bereichs aber nur 2 Banden, nämlich die durch Fermi-Resonanz aufgespaltene ( $\nu\text{P-N} + \delta\text{N}_3$ )-Gegentaktschwingung bei 543  $\text{cm}^{-1}$  und die ebenfalls sehr starke Ramanabsorption bei 445  $\text{cm}^{-1}$  befinden, wird letztere der P-Se-Valenzschwingungsbande zugeordnet. Eingehendere Untersuchungen von Zingaro (47) bestätigen die hier getroffene Zuordnung, da für das Trimethylselenophosphin  $(\text{CH}_3)_3\text{PSe}$  eine bei 441  $\text{cm}^{-1}$  liegende P-Se-Schwingungsfrequenz beobachtet wurde. Die nur geringfügig frequenzhöhere Verschiebung dieser Absorption bei der Substitution einer Methylgruppe gegen die elektro-negativere Azidogruppe wird in stärkerem Maße - 30 Wellenzahlen - bei den Thioverbindungen gefunden.

Bei den sehr starken Ramanlinien unterhalb von 300  $\text{cm}^{-1}$  handelt es sich um Gerüstschwingungen, die der asymmetrischen, symmetrischen  $\delta\text{-C}_2\text{PN-}$ , der  $\omega\text{-PC}_2\text{-}$  und der  $\tau\text{-PC}_2\text{-}$  Deformation zuzuordnen sind.

Abb. 18 zeigt das IR- und Ramanspektrum des Dimethylselenophosphinsäureazids.

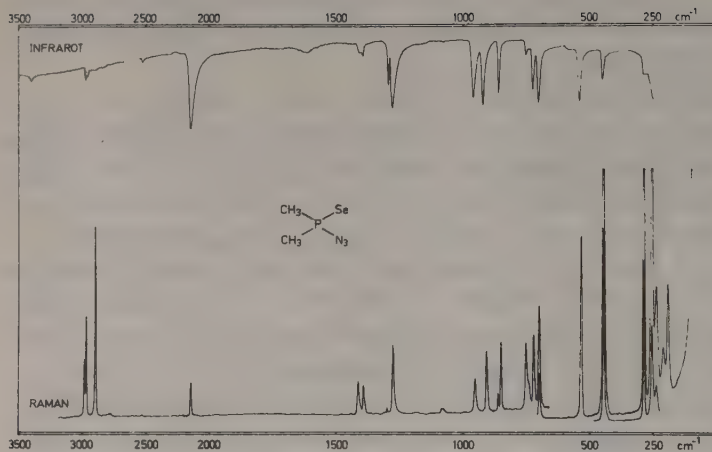


Abbildung 18: IR- (KBr-Pressling) und Ramanspektrum des kristallinen Dimethylselenophosphinsäureazids  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

Tabelle 26: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums des Diäthylselenophosphinsäureazids und deren Zuordnung;  $\text{Et}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                                                        |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------------------------------------------------------|
| $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität | $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität |                 |                                                                  |
| 3371             | s               | -                | -               |                 | $\nu_{\text{S}} + \nu_{\text{as}} \text{N}_3$                    |
| 2973             | st              | 2972             | s               | 0,7             | $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$                                    |
| 2933             | m/st            | 2938             | m               | 0,25            | $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$                                    |
| 2900             | m               | 2903             | m/st            | 0,15            | $\nu_{\text{S}} \text{CH}_2$                                     |
| 2875             | m               | 2878             | s/m             | p               | $\nu_{\text{S}} \text{CH}_3$                                     |
| 2505             | s               | -                | -               |                 | $2 \times \nu_{\text{S}} \text{N}_3$                             |
| 2140             | s               | 2136             | s               | 0,35            | $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$                                     |
| 1460             | Sch             | -                | -               |                 |                                                                  |
| 1452             | st              | 1451             | s               | 0,75            | $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$                                 |
| 1401             | m/st            | 1398             | s               | 0,6             | $\delta \text{CH}_2$                                             |
| 1380             | m               | 1365             | ss              | 0,75            | $\delta_{\text{S}} \text{CH}_3$                                  |
| 1259             | sst/br          | 1263             | s/m             | 0,05            | $\nu_{\text{S}} \text{N}_3$                                      |
| 1220             | Sch             | 1221             | Sch             | 0,6             | $\tau \text{CH}_2$                                               |
| 1049             | m/st            | 1049             | ss              | p               | } $\nu \text{C-C}$                                               |
| 1040             | m/st            | -                | -               |                 |                                                                  |
| 1032             | st              | 1032             | s               | p               |                                                                  |
| 1019             | st              | 1022             | s               | p               |                                                                  |
| 1009             | Sch             | 1000             | s               | p               |                                                                  |
| 975              | Sch             | 969              | s               | 0,6             | } $\rho \text{CH}_3$<br>$\gamma \text{C-C-H}$<br>$w \text{CH}_2$ |
| 773              | sst             | -                | -               |                 |                                                                  |
| 760              | sst             | 762              | ss              | p               |                                                                  |
| 748              | Sch             | 748              | ss              | 0,3             | } $\nu_{\text{as}} \text{PC}_2$                                  |
| 729              | sst             | -                | -               |                 |                                                                  |
| 718              | Sch             | 720              | ss              | 0,5             |                                                                  |
| 703              | st/sst          | -                | -               |                 | } $(\nu_{\text{P-N}} + \delta_{\text{N}_3})$ (gleich-<br>takt)   |
| 688              | Sch             | 690              | s               | 0,6             |                                                                  |
| 680              | st              | -                | -               |                 |                                                                  |
| 670              | Sch             | 671              | s               | 0,3             |                                                                  |

Forts. Tab. 26

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                                         |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                 |                                                   |
| 546              | sst             | 539              | m               | 0,4             | ( $\nu$ P-N + $\delta$ N <sub>3</sub> ) gegentakt |
| 490              | Sch             | 482              | Sch             | p               |                                                   |
| 484              | m               | 477              | st              | p               |                                                   |
| 444              | st              | 438              | sst             | 0,01            | $\nu$ P-Se                                        |
| 420              | s               | 413              | Sch             | 0,5             | }                                                 |
| 408              | s               | -                |                 |                 |                                                   |
| 400              | s               | 397              | s               | 0,6             |                                                   |
| 378              | ss              | 380              | ss              | p               |                                                   |
| 345              | ss              | 355              | Sch             | p               | $\delta$ C-C-P                                    |
| 331              | ss              | 334              | m               | 0,15            | }                                                 |
| 319              | ss              | 311              | m               | 0,05            |                                                   |
|                  |                 | 295              | m               | 0,05            |                                                   |
|                  |                 | 270              | m               | 0,6             |                                                   |
|                  |                 | 253              | Sch             | 0,5             |                                                   |
|                  |                 | 130              | Sch             |                 |                                                   |
|                  |                 | 100              | m               | 0,1             |                                                   |

Diskussion der in Tabelle 26 getroffenen Zuordnungen:

Diäthylselenophosphinsäureazid ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>P(Se)N<sub>3</sub>

Die Zuordnung des sehr bandenreichen Spektrums des Diäthylselenophosphinsäureazids geschieht unter Zuhilfenahme der Spektren des Triäthylphosphins (48-50), des Diäthyl- und des Diäthylthiophosphinsäureazids (1).

Die asymmetrische und symmetrische  $CH_3$ -Valenzschwingung absorbieren bei 2973 bzw. 2900  $cm^{-1}$ , im Ramanspektrum erscheinen sie bei 2972 bzw. 2903  $cm^{-1}$ . Die beiden  $CH_2$ -Valenzschwingungen der Methylengruppe treten im IR-Spektrum mit annähernd gleicher Intensität auf, während im Ramanspektrum die symmetrische  $CH_2$ -Valenzschwingung bei 2878  $cm^{-1}$  fast vollständig polarisiert ist. Während bei den bereits zugeordneten Diäthylphosphinsäureaziden (1) im Ultrarotspektrum 3 Banden für die symmetrische und asymmetrische  $\delta$ - $CH_3$ -Deformationsschwingung und die entsprechende  $CH_2$ -Absorption erscheinen, ist hier die starke, asymmetrische  $CH_3$ -Deformation bei 1452  $cm^{-1}$  noch durch eine Schulter bei 1460  $cm^{-1}$  verbreitert; die symmetrische  $\delta$ - $CH_3$ - und die  $CH_2$ -Deformationsschwingung absorbieren im Ultraroten bei 1380 bzw. 1401  $cm^{-1}$ , im Ramanspektrum werden die entsprechenden Schwingungen bei 1451, 1365 bzw. 1398  $cm^{-1}$  beobachtet.

Eine  $CH_2$ -Twisting-Schwingung des Triäthylphosphins wird von Green (49) knapp über 1200  $cm^{-1}$  gefunden; eine Schulter mit sehr geringer Intensität bei 1220  $cm^{-1}$  im IR-Spektrum des Diäthylselenophosphinsäureazids könnte dieser Schwingung entsprechen. Sowohl die  $\rho$ - $CH_3$ -Deformationen und die  $CH_2$ -Wagging-Absorptionen sind in dem im Ultrarotspektrum fünf-fach aufgespaltenen Pulk von Linien um 1000  $cm^{-1}$  zu finden als auch die C-C-Valenzschwingungen und die  $\gamma$ -C-C-H-Deformationsschwingungen. Die zugehörigen 5 Ramanlinien im Bereich zwischen 1050 und 965  $cm^{-1}$  sind bis auf die Bande bei 968  $cm^{-1}$  annähernd vollständig polarisiert, wie dies auch bei beiden Diäthylphosphinsäureaziden (1) gefunden wurde.

In der Ansammlung von Ultrarot-Absorptionen zwischen 650 und 800  $cm^{-1}$ , die auch im Ramanspektrum nicht gut aufgelöst sind, sind sowohl die  $CH_2$ -Rocking-Schwingung bei 775  $cm^{-1}$

und die symmetrische und asymmetrische  $\text{PC}_2$ -Valenzschwingung bei 703 bzw.  $760\text{ cm}^{-1}$  enthalten.

Die symmetrische bzw. asymmetrische  $\text{N}_3$ -Valenzschwingung - beide erzeugen einen Kombinationston im IR-Spektrum bei  $3371\text{ cm}^{-1}$  - absorbiert bei 1259 bzw.  $2140\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\gamma\text{-N}_3$ -Deformation, die sowohl bei den Azidoalkylphosphoniumsalzen (43-45) als auch beim Dimethylthiophosphinsäureazid um  $560\text{ cm}^{-1}$  erscheint, wird hier durch die sehr starke ( $\nu\text{P-N} + \delta\text{N}_3$ )-Gegentakt-Ultrarotabsorption bei  $546\text{ cm}^{-1}$  verdeckt. Die entsprechende Gleichtaktschwingung absorbiert bei  $729\text{ cm}^{-1}$ .

Wie schon beim Dimethylselenophosphinsäureazid sollte die P-Se-Valenzschwingung unter  $500\text{ cm}^{-1}$  zu finden sein; wahrscheinlich sogar noch niedriger als die entsprechende Absorption der Methylverbindung. Hier bietet sich die sowohl im Ultrarot- als auch im Ramanspektrum sehr starke Bande bei 444 bzw.  $438\text{ cm}^{-1}$  an. Sie wird im Triäthylselenophosphin auch bei  $422\text{ cm}^{-1}$  gefunden (46).

Die Gerüstdeformationen, wie sie bei den analogen Diäthylphosphinsäureaziden gefunden werden (1) und C-C-P-Deformationsschwingungen, die durch das Vorhandensein mehrerer Rotationsisomere aufgespalten sein sollten, sind in dem Bereich von 420 bis  $200\text{ cm}^{-1}$ , sowohl im Ultrarot- als auch im Ramanspektrum (zum Teil polarisiert), zu beobachten.

Das IR- und Ramanspektrum (mit Polarisationsmessung) des Diäthylselenophosphinsäureazids wird in Abb. 19 gezeigt.

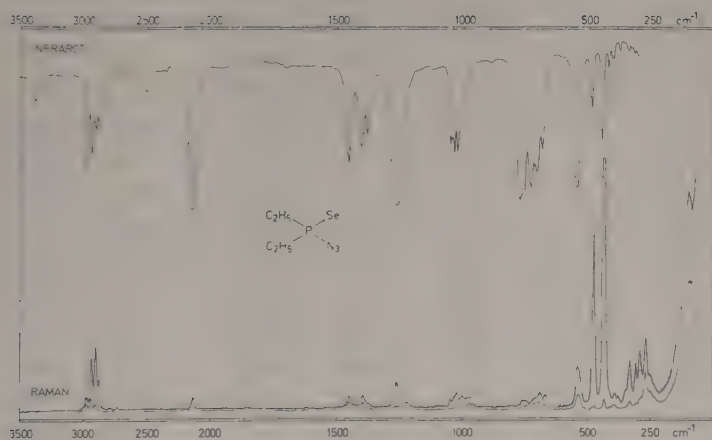


Abbildung 19: IR- und Ramanspektrum des Diäthylseleno-  
phosphinsäureazids mit Polarisationsmessung  
 $(C_2H_5)_2P(Se)N_3$

Tabelle 27: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums des  
Diphenylselenophosphinsäureazids und deren  
Zuordnung;  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

| IR               |                 | Raman            |                 | Zuordnung                      |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|--------------------------------|
| $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität | $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität |                                |
| 3368             | s               | -                | -               | $\nu_s + \nu_{as} \text{ N}_3$ |
| 3119             | ss              | -                | -               | } $\nu \text{ C-H (Phenyl)}$   |
| 3071             | s/m             | 3066             | st              |                                |
| 3044             | m               | -                | -               |                                |
| 2675             | ss              | -                | -               |                                |
| 2578             | ss              | -                | -               |                                |
| 2476             | s               | -                | -               | $2 \times \nu_s \text{ N}_3$   |
| 2138             | sst             | 2140             | s               | $\nu_{as} \text{ N}_3$         |
| 1964             | s               | -                | -               | j + h                          |
| 1890             | s               | -                | -               | i + h                          |
| 1808             | s               | -                | -               | g + h                          |
| 1586             | s/m             | 1585             | sst             | k                              |
| 1571             | s               | 1569             | Sch             | l                              |
| 1480             | m               | 1475             | s               | m                              |
| 1472             | Sch             | 1470             | ss              |                                |
| 1437             | sst             | 1434             | s               | n                              |
| 1382             | ss              | 1375             | ss              |                                |
| 1330             | s               | 1334             | ss              | o                              |
| 1308             | s/m             | 1305             | ss              | w + i                          |
| 1275             | Sch             | 1275             | Sch             | e                              |
| 1252             | sst             | 1250             | s               | $\nu_s \text{ N}_3$            |
| 1182             | m               | 1183             | s/m             | a                              |
| 1158             | s/m             | 1158             | m               | c                              |
| 1120             | Sch             | 1105             | Sch             |                                |
| 1104             | sst             | 1099             | sst             | q                              |
| 1067             | s               | 1065             | ss              | d                              |
| 1025             | m               | 1024             | sst             | b                              |

Forts. Tab. 27

| IR               |                 | Raman            |                 | Zuordnung                                                     |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                                                               |
| 998              | st              | 997              | sst             | p                                                             |
| 970              | ss              | 980              | Sch             | h                                                             |
| 922              | s               | 922              | ss              | i                                                             |
| 841              | s               | 842              | ss              | g                                                             |
| 744              | st              | 749              | ss              | ( $\nu$ P-N + $\delta$ N <sub>3</sub> ) gleichtakt            |
| 728              | st/Sch          | 725              | ss              | $\nu_{as}$ PC <sub>2</sub>                                    |
| 713              | st/Sch          | 711              | ss              | r                                                             |
| 703              | sst             | 704              | ss              | r                                                             |
| 685              | sst             | 688              | ss              | $\nu_s$ PC <sub>2</sub>                                       |
| 665              | Sch             | -                | -               | $\gamma$ N <sub>3</sub>                                       |
| 612              | s               | 612              | m               | s                                                             |
| 595              | Sch             | -                | -               |                                                               |
| 554              | sst/br          | 552              | sst/br          | ( $\nu$ P-N + $\delta$ N <sub>3</sub> ) gegentakt, $\nu$ P-Se |
| 488              | sst/br          | 480              | m/br            |                                                               |
| -                | -               | 460              | ss              |                                                               |
| 442              | m               | 443              | ss              | t                                                             |
| 425              | Sch             | 420              | Sch             |                                                               |
| 390              | ss              | 390              | ss              | } $\delta$ C <sub>2</sub> P(Se)N                              |
| 240              | ss              | 341              | m/st            |                                                               |
| 282              | ss              | 281              | st              |                                                               |
|                  |                 | 269              | m/st            |                                                               |
|                  |                 | 248              | m/st            |                                                               |
|                  |                 | 232              | st              |                                                               |
|                  |                 | 170              | s               | u                                                             |

Diskussion der in Tabelle 27 getroffenen Zuordnungen:

Diphenylselenophosphinsäureazid  $(C_6H_5)_2P(Se)N_3$

In Anlehnung an die Schwingungsspektren des Triphenylphosphinoxids (32), mehrerer von Goubeau (34, 35) publizierter Spektren von Phenylphosphorverbindungen, des Azidotriphenylphosphonium-Hexachloroantimonats (44) und der Spektren des Diphenyl- und des Diphenylthio-phosphinsäureazids (1a) wird das IR- und Ramanspektrum des Diphenylselenophosphinsäureazids zugeordnet. Zur Vereinfachung der Nomenklatur bei der Zuordnung der Phosphor-Aromaten-Schwingung wird die von Whiffen (36) vorgeschlagene alphabetische Benennung dieser Absorptionen sowohl in Tab. 27 als auch im folgenden benutzt.

Für die Zuordnung der Schwingungen des Phenylgerüsts wird in der Hauptsache das von Deacon (32) veröffentlichte Triphenylphosphinoxid-Spektrum und für die sog. q- und r-Schwingungen eine weitere Publikation Deacon's (51) herangezogen. Dagegen erscheint es zweckmäßiger, die sog. s-, t-, u- und y-Schwingungen anhand der durch systematischen Vergleich von Phenylderivaten verschiedener Elementgruppen des Periodensystems gewonnenen Erkenntnisse zuzuordnen (33).

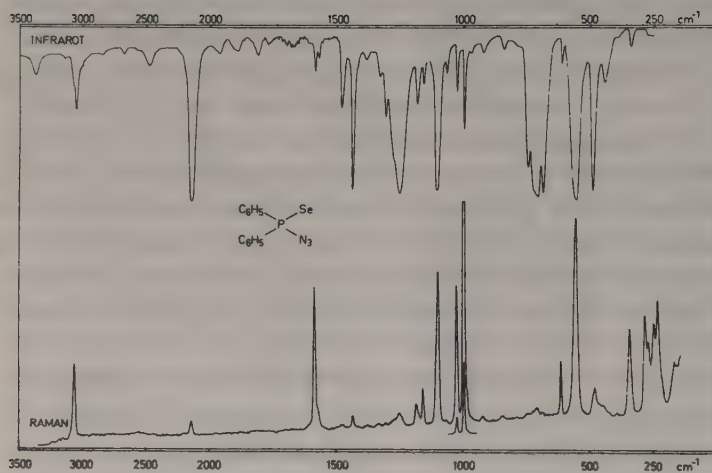
Die symmetrische und asymmetrische Azidvalenzschwingung und deren Kombinationston erscheinen im Ultrarot-Spektrum bei 1252, 2138 bzw. 3368  $cm^{-1}$ . Auch der bei allen Phosphinsäureaziden im IR-Spektrum auftauchende Oberton der symmetrischen Azidvalenzschwingung ( $2 \times \nu_{sN_3}$ ) kann bei 2476  $cm^{-1}$  beobachtet werden. Die durch Kopplung aufgespaltene P-N-Valenz- und  $\delta-N_3$ -Deformationsschwingung erscheint mit der frequenzhöheren Gleichtakt-Absorption bei 744  $cm^{-1}$ , während die frequenzniedrigere Gegentakt-Schwingung bei 554  $cm^{-1}$  zusammen mit der  $\nu$ -P-Se-Schwingung unter einer breiten Bande verschwindet. Auch die sonst selten zu beobachtende  $\gamma-N_3$ -Deformation wird der bei 665  $cm^{-1}$  im IR-Spektrum als Schulter erscheinenden Bande zugeordnet; damit liegt sie um 10 Wellenzahlen niedriger als die entsprechende Absorption beim Diphenylphosphinsäureazid (1a).

Während die sog. r- und s-Absorptionen im Ultrarot-Spektrum bei 703 bzw. 612  $\text{cm}^{-1}$  zu liegen kommen, werden die Absorptionen bei 728 und 685  $\text{cm}^{-1}$  der asymmetrischen und symmetrischen  $\text{PC}_2$ -Valenzschwingung zugeordnet.

Die P-Se-Valenzschwingung, die, wie bereits oben erwähnt wurde, mit unter der Bande bei 554  $\text{cm}^{-1}$  zu suchen ist, folgt damit dem bekannten Gang (47), daß Phenylreste am Phosphor die Valenzschwingungsfrequenz für P=O, P-S und P-Se erheblich erhöhen. Eine weitere Verschiebung nach höheren Wellenzahlen wird außerdem noch durch die Einführung der elektronegativen Azidogruppe erreicht, so daß die P-Se-Valenzschwingungsfrequenz auf Werte über 500  $\text{cm}^{-1}$  ansteigen sollte. Da aber in dem von Corbridge (46) für die P-Se-Valenzschwingungsfrequenz ermittelten Bereich von 595 bis 422  $\text{cm}^{-1}$  außer einer sehr starken IR-Absorption bei 488  $\text{cm}^{-1}$ , die aufgrund ihrer geringen Intensität im Ramanspektrum der  $\gamma$ -Schwingung zugeordnet wird, keine Bande erscheint, die der P-Se-Valenzschwingung angemessen wäre, muß diese in der sowohl im IR- als auch im Ramanspektrum sehr starken Bande bei 554 bzw. 552  $\text{cm}^{-1}$  gesucht werden.

Unter 400  $\text{cm}^{-1}$  werden im Ramanspektrum sowohl starke als auch schwache Gerüstdeformationen beobachtet, zu denen auch die u-Schwingung bei 232  $\text{cm}^{-1}$  gehört.

Das IR- und Ramanspektrum des Diphenylselenophosphinsäureazids wird in Abb. 20 gezeigt.



**Abbildung 20:** IR- und Ramanspektrum des Diphenylseleno-  
phosphinsäureazids  $(C_6H_5)_2P(Se)N_3$

Tabelle 28: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums des Methyläthylphosphinsäureazids und deren Zuordnung; MeEtP(O)N<sub>3</sub>

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                                                                                        |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                 |                                                                                                  |
| 3390             | s               | -                | -               |                 | $\nu_{as} + \nu_s N_3$                                                                           |
| 2983             | m/st            | 2988             | s/m             | 0,6             | $\nu_{as} CH_3$ (Me + Et)                                                                        |
| 2948             | m               | 2950             | m               | 0,15            | $\nu_{as} CH_2$                                                                                  |
| 2919             | m               | 2920             | st              | 0,05            | $\nu_s CH_3$ (Me)                                                                                |
| 2888             | s/m             | 2885             | m               | p               | $\nu_s CH_2$                                                                                     |
| 2525             | s               | -                | -               |                 | $2 \times \nu_s N_3$                                                                             |
| 2152             | sst             | 2148             | s/m             | 0,3             | $\nu_{as} N_3$                                                                                   |
| 1462             | m               | 1458             | s/m             | 0,6             | $\delta_{as} CH_3$ (Et)                                                                          |
| 1414             | m               | 1406             | s/m             | dp              | $\delta_{as} CH_3$ (Me), $\delta CH_2$                                                           |
| 1384             | ss              | 1380             | Sch             | p               | $\delta_s CH_3$ (Et)                                                                             |
| 1305             | Sch             | -                | -               |                 | $\delta_s CH_3$ (Me)                                                                             |
| 1272             | sst             | 1272             | m               | 0,1             | $\nu_s N_3$                                                                                      |
| 1242             | Sch             | 1240             | Sch             | 0,5             | $\omega CH_2$                                                                                    |
| 1211             | sst             | 1201             | m               | 0,1             | $\nu P=O$                                                                                        |
| 1135             | Sch             | -                | -               |                 |                                                                                                  |
| 1045             | Sch             | -                | -               |                 |                                                                                                  |
| 1038             | m               | 1034             | m               | 0,1             | $\left. \begin{array}{l} \nu C-C \\ \rho CH_3 \text{ (Et)} \\ \gamma H-C-C \end{array} \right\}$ |
| 1015             | m               | 1010             | ss              | 0,1             |                                                                                                  |
| 985              | ss              | 980              | ss              | dp              |                                                                                                  |
| 943              | s/br            | -                | -               |                 |                                                                                                  |
| 895              | sst/br          | 875              | ss              | p               | $\rho CH_3$ (Me)                                                                                 |
| 803              | st              | 792              | s               | 0,6             | $\rho CH_2$                                                                                      |
| 780              | st              | 770              | s               | 0,5             | $\nu_{as} PC_2$                                                                                  |
| 760              | Sch             | -                | -               |                 |                                                                                                  |
| 741              | st              | 735              | s/br            | 0,1             | $(\nu P-N + \delta N_3)$ gleichtakt                                                              |
| 725              | Sch             | -                | -               |                 |                                                                                                  |
| -                | -               | 712              | s               | 0,2             |                                                                                                  |
| 686              | st              | 680              | sst             | 0,05            | $\nu_s PC_2$                                                                                     |
| 675              | Sch             | 675              | s               |                 | $\gamma N_3$                                                                                     |
| 610              | Sch             | 620              | s/br            | 0,1             |                                                                                                  |

Forts. Tab. 28

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                           |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                 |                                     |
| 571              | st              | 562              | Sch             | 0,1             | (νP-N + δN <sub>3</sub> ) gegentakt |
| 549              | sst             | 543              | sst             | 0,05            |                                     |
| 525              | s               | 525              | m               | 0,05            |                                     |
| 485              | ss              | 480              | s               | p               |                                     |
| 459              | m               | -                | -               | -               | δ C-C-P                             |
| 450              | ss              | 451              | s/m             | 0,4             |                                     |
| 417              | s/m             | 411              | s               | 0,2             |                                     |
| 392              | m               | 390              | s               | dp              |                                     |
| 380              | Sch             | 375              | s               | 0,5             |                                     |
| 330              | ss              | 329              | s               | 0,5             |                                     |
| 298              | ss              | -                | -               | -               | δ C <sub>2</sub> P(O)N              |
| 285              | ss              | 288              | s               | 0,7             |                                     |
| -                | -               | 269              | s               | 0,7             |                                     |
| -                | -               | 257              | s               | dp              |                                     |

Tabelle 29: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums  
des Methyläthylthiophosphinsäureazids  
und deren Zuordnung; MeEtP(S)N<sub>3</sub>

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                                                                                           |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                 |                                                                                                     |
| 3380             | s               | -                | -               |                 | $\nu_s + \nu_{as} N_3$                                                                              |
| 2985             | st              | 2990             | s/br            | 0,8             | $\nu_{as} CH_3$ (Me + Et)                                                                           |
| 2945             | m               | 2944             | m               | 0,2             | $\nu_{as} CH_2$                                                                                     |
| 2918             | m               | 2918             | st              | 0,07            | $\nu_s CH_3$ (Me)                                                                                   |
| 2890             | s/m             | 2890             | s               | 0,07            | $\nu_s CH_2$                                                                                        |
| 2525             | s               | -                | -               |                 | $2 \times \nu_s N_3$                                                                                |
| 2155             | sst             | 2149             | s               | 0,2             | $\nu_{as} N_3$                                                                                      |
| 1460             | m/st            | 1457             | ss              | 0,8             | $\delta_{as} CH_3$ (Et)                                                                             |
| 1445             | Sch             | -                | -               |                 |                                                                                                     |
| 1435             | Sch             | -                | -               |                 |                                                                                                     |
| 1410             | st              | 1405             | s               | 0,7             | $\delta_{as} CH_3$ (Me), $\delta CH_2$                                                              |
| 1385             | ss              | 1380             | ss              | 0,5             | $\delta_s CH_3$ (Et)                                                                                |
| 1374             | ss              | -                | -               |                 |                                                                                                     |
| 1298             | st              | 1290             | ss              | 0,5             | $\delta_s CH_3$ (Me)                                                                                |
| 1265             | sst/br          | 1265             | s               | 0,1             | $\nu_s N_3$                                                                                         |
| 1235             | Sch             | 1230             | ss              | 0,5             |                                                                                                     |
| 1195             | ss              | 1195             | ss              | dp              |                                                                                                     |
| 1130             | s               | -                | -               |                 |                                                                                                     |
| 1035             | st              | 1030             | s               | 0,1             | $\omega CH_2$<br>$\nu C-C$<br>$\rho CH_3$ (Et)<br>$\gamma H-C-C$<br>$\rho CH_3$ (Me)<br>$\rho CH_2$ |
| 1018             | st              | -                | -               |                 |                                                                                                     |
| 1009             | st              | 1008             | ss              | 0,5             |                                                                                                     |
| 983              | s               | 979              | s               | 0,3             |                                                                                                     |
| 892              | sst/br          | 886              | Sch             | 0,2             |                                                                                                     |
| 786              | sst             | 789              | Sch             |                 |                                                                                                     |
| -                | -               | 779              | ss              | 0,7             |                                                                                                     |
| 752              | Sch             | -                | -               |                 | $\nu_{as} PC_2$                                                                                     |
| 740              | sst             | 742              | ss              | 0,4             | ( $\nu P-N + \delta N_3$ ) gleichtakt                                                               |
| 712              | sst             | 706              | m               | 0,6             | $\nu_s PC_2$                                                                                        |
| 608              | Sch             | 605              | Sch             | 0,1             |                                                                                                     |

Forts. Tab. 29

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                                                                                                                                                                                                 |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                 |                                                                                                                                                                                                           |
| 596              | sst             | 592              | sst             | 0,07            | v P-S                                                                                                                                                                                                     |
| 562              | m               | -                |                 |                 |                                                                                                                                                                                                           |
| 540              | Sch             | 532              | Sch             | 0,05            |                                                                                                                                                                                                           |
| 528              | sst             | 522              | sst             | 0,05            | (vP-N + $\delta N_3$ ) gegentakt                                                                                                                                                                          |
| 411              | m               | 403              | m               | 0,3             | <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 4em; margin-right: 10px;">}</div> <div> <math>\delta</math> C-C-P<br/><br/> <math>\delta</math> C<sub>2</sub>P(S)N </div> </div> |
| 371              | s/m             | 366              | m/st            | 0,15            |                                                                                                                                                                                                           |
| 322              | m               | 316              | m               | dp              |                                                                                                                                                                                                           |
| 307              | s/m             | 301              | s               | 0,7             |                                                                                                                                                                                                           |
| 271              | s               | 265              | s               | 0,5             |                                                                                                                                                                                                           |
|                  |                 | 250              | s               | 0,2             |                                                                                                                                                                                                           |
|                  |                 | 232              | s               | 0,7             |                                                                                                                                                                                                           |
|                  |                 | 166              | s               | 0,5             |                                                                                                                                                                                                           |
|                  |                 | 122              | m/st            | 0,5             |                                                                                                                                                                                                           |

Tabelle 30: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums  
des Methyläthylselenophosphinsäureazids  
und deren Zuordnung; MeEtP(Se)N<sub>3</sub>

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                                                                                                  |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                 |                                                                                                            |
| 3385             | s               | -                |                 |                 | $\nu_s + \nu_{as} \text{ N}_3$                                                                             |
| 2985             | st              | 2991             | s               | 0,7             | } $\nu_{as} \text{ CH}_3 \text{ (Me + Et)}$                                                                |
| -                |                 | 2984             | s               | 0,7             |                                                                                                            |
| 2948             | m               | 2946             | m               | 0,25            | $\nu_{as} \text{ CH}_2$                                                                                    |
| 2915             | m               | 2917             | st              | 0,1             | $\nu_s \text{ CH}_3 \text{ (Me)}$                                                                          |
| 2890             | s/m             | 2887             | s/m             | 0,1             | $\nu_s \text{ CH}_2$                                                                                       |
| 2518             | s               | -                |                 |                 | $2 \times \nu_s \text{ N}_3$                                                                               |
| 2150             | sst             | 2148             | s               | 0,5             | $\nu_{as} \text{ N}_3$                                                                                     |
| 1463             | Sch             | 1463             | Sch             |                 |                                                                                                            |
| 1455             | m/st            | 1455             | s               | 0,7             | $\delta_{as} \text{ CH}_3 \text{ (Et)}$                                                                    |
| 1408             | st              | 1402             | s               | 0,7             | $\delta_{as} \text{ CH}_3 \text{ (Me)}, \delta \text{ CH}_2$                                               |
| 1385             | Sch             | -                |                 |                 | $\delta \text{ CH}_3 \text{ (Et)}$                                                                         |
| 1296             | st/sst          | 1292             | ss              | 0,1             | $\delta_s \text{ CH}_3 \text{ (Me)}$                                                                       |
| 1267             | sst             | 1268             | m               | 0,2             | $\nu_s \text{ N}_3$                                                                                        |
| 1240             | Sch             | 1235             | ss              |                 |                                                                                                            |
| 1040             | st              | 1035             | s               | 0,1             | } $\omega \text{ CH}_2$<br>$\nu \text{ C-C}$<br>$\rho \text{ CH}_3 \text{ (Et)}$<br>$\gamma \text{ H-C-C}$ |
| 1020             | m/st            | -                |                 |                 |                                                                                                            |
| 1010             | m/st            | 1007             | ss              | 0,3             |                                                                                                            |
| 987              | Sch             | 986              | s               | 0,5             |                                                                                                            |
| 955              | Sch             | -                |                 |                 |                                                                                                            |
| 895              | sst             | 888              | s               | 0,2             | $\rho \text{ CH}_3 \text{ (Me)}$                                                                           |
| 784              | st              | 779              | s               | dp              | $\rho \text{ CH}_2$                                                                                        |
| 768              | st              | -                |                 |                 | $\nu_{as} \text{ PC}_2$                                                                                    |
| 755              | st              | 759              | s               | dp              |                                                                                                            |
| 731              | st              | 735              | ss              | dp              | $(\nu \text{ P-N} + \delta \text{ N}_3) \text{ gleichtakt}$                                                |
| 708              | st              | 702              | Sch             | 0,7             | $\nu_s \text{ PC}_2$                                                                                       |
| 694              | st              | 690              | s/m             | 0,7             |                                                                                                            |

Forts. Tab. 30

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                           |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                 |                                     |
| 549              | sst             | 542              | m               | 0,7             | (νP-N + δN <sub>3</sub> ) gegentakt |
| 500              | m/st            | 492              | m               | 0,1             |                                     |
| 455              | st              | 446              | sst             | 0,1             | ν P-Se                              |
| 402              | s               | 435              | ss              | dp              | δ C-C-P                             |
| 375              | s               | 376              | s/m             | p               |                                     |
| -                |                 | 358              | s/m             | 0,3             |                                     |
| 335              | ss/br           | 335              | m               | p               |                                     |
| -                |                 | 329              | s/m             | 0,2             | δ C <sub>2</sub> P(Se)N             |
| 299              | s               | -                |                 |                 |                                     |
| 285              | Sch             | 280              | s               | dp              |                                     |
| -                |                 | 260              | s               | 0,8             |                                     |
|                  |                 | 217              | s/m             | dp              |                                     |
|                  |                 | 155              | s/m             | 0,2             |                                     |

Diskussion der in den Tabellen 28-30 getroffenen Zuordnungen:

Methyläthylphosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{O})\text{N}_3$ ,

Methyläthylthiophosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{S})\text{N}_3$  und

Methyläthylselenophosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

Betrachtet man die IR- und Ramanspektren dieser drei Verbindungen (s. Abb. 21a-21c), so stellt man in den Bereichen zwischen  $3500$  und  $400\text{ cm}^{-1}$  eine sehr große Übereinstimmung untereinander fest, wenn man von den jeweiligen P-X-Valenzschwingungen (X= O, S und Se) absieht. Außerdem kann man sich die Spektren durch Überlagerung der Spektren der Methyl- und Äthylverbindungen zustande gekommen denken, so daß man bei der Zuordnung die entsprechenden symmetrisch substituierten Diäthyl- und Dimethyl-phosphinsäureazide (1) heranziehen kann. Auch auf den ersten Blick kann bei diesen Spektren das am Phosphor gebundene Atom X erkannt werden, da alle drei Ultrarotabsorptionen als starke bis sehr starke Banden erscheinen; im Ramanspektrum tritt dagegen die P=O-Valenzschwingung bei  $1201\text{ cm}^{-1}$  relativ zu der P-S- und P-Se-Valenzschwingung bei  $592$  bzw.  $446\text{ cm}^{-1}$  als breite und wenig intensive Linie auf, alle drei Ramanbanden sind stark polarisiert.

Die  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingungsbanden, insbesondere die der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingung, zeigen im Ramanspektrum eine deutliche Aufspaltung, die durch die Nichtäquivalenz der Methyl- bzw. Äthylgruppen- $\text{CH}_3$ -Valenzschwingungen zustandekommt. Diese Aufspaltungen waren aufgrund des geringeren Auflösungsvermögens des benutzten IR-Gerätes dort nicht feststellbar. Die Beeinflussung der C-H-Schwingungsfrequenzen durch Substitution - Sauerstoff gegen Schwefel bzw. Selen - ist hier kaum merklich, wie man aus den Tabellen 38a, b, Seite 146/147 für die symmetrisch- und asymmetrisch substituierten Dialkylphosphinsäureazide ersehen kann.

Die symmetrischen und asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingungen der Methyläthylphosphinsäureazide werden bei folgenden Wellenzahlen beobachtet (Reihenfolge der Werte auch künftig:

Oxo-, Thio- und Selenophosphinsäureazid) 2919 bzw. 2983  $\text{cm}^{-1}$ , 2919 bzw. 2985  $\text{cm}^{-1}$  und 2915 bzw. 2985  $\text{cm}^{-1}$ . Ebenso wie die mit dem Restmolekül nicht koppelnden Methyl-Valenzschwingungen, sowohl der Methyl- als auch der Aethylgruppe, verändern die Methylen-Valenzschwingungen ihre Lage durch Variation des Substituenten X kaum. Man findet die symmetrische und asymmetrische  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingung bei 2888 bzw. 2948  $\text{cm}^{-1}$ , 2890 bzw. 2945  $\text{cm}^{-1}$  und 2890 bzw. 2948  $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum.

Wesentlich größer als die nur im Ramanspektrum zu beobachtende Aufspaltung der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingungsbande durch das Vorhandensein zweier ungleicher  $\text{CH}_3$ -Gruppen ist der Unterschied in der Schwingungsfrequenz der asymmetrischen  $\delta$ - $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung der einmal direkt am Phosphor gebundenen Methyl-Gruppe und der  $\text{CH}_3$ -Gruppe der Aethylgruppe. Er beträgt 50  $\text{cm}^{-1}$ . Die asymmetrischen  $\delta$ - $\text{CH}_3$ -Absorptionen der direkt am Phosphor gebundenen Methylgruppe bzw. des  $\text{CH}_3$ -Restes der Aethylgruppe werden bei folgenden Wellenzahlen beobachtet: 1412 bzw. 1462, 1410 bzw. 1460 und 1408 bzw. 1455  $\text{cm}^{-1}$ . Die Absorptionen bei 1384, 1385 und wiederum 1385  $\text{cm}^{-1}$ , die sowohl im Ultrarot- als auch im Ramanspektrum mit sehr geringer Intensität erscheinen, werden den  $\delta_s \text{CH}_3$ -Schwingungen der Aethylgruppe zugeordnet, während die symmetrischen  $\delta$ - $\text{CH}_3$ -Deformationen der Methylgruppe, die direkt an das Phosphoratom gebunden ist, bei 1305, 1298 bzw. 1296  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die im Ultrarot-Spektrum als sehr schwach zu erwartende Bande der  $\delta$ - $\text{CH}_2$ -Deformation der Methylengruppe ist unter der asymmetrischen P- $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung verborgen.

Als weitere lagekonstante Bande wird die Rocking-Schwingung der direkt am Phosphor gebundenen Methylgruppe beobachtet; bei der Oxo-, Thio- und Selenoverbindung erscheint diese bei 895, 892 bzw. 895  $\text{cm}^{-1}$ , während die Rocking-Schwingung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Aethylrestes in dem Pulk von Banden zwischen 1050 und 900  $\text{cm}^{-1}$  zu suchen ist, in dem ebenfalls die C-C-Valenzschwingungen und die  $\gamma$ -H-C-C-Deformations-

schwingungen des Aethylrestes neben der  $\omega$ -CH<sub>2</sub>-Absorption zu finden sind.

Die bei bisher untersuchten Aethylphosphinsäureaziden (1) beobachtete CH<sub>2</sub>-Rocking-Schwingung erscheint bei allen registrierten Verbindungen im IR-Spektrum als starke Bande zwischen 800 und 770 cm<sup>-1</sup>. In den hier vorliegenden Methyläthylphosphinsäureaziden werden diese Absorptionen bei 803, 786 bzw. 784 cm<sup>-1</sup> gefunden.

Sowohl in den Dimethyl- als auch Diäthylphosphinsäureaziden (1) werden die symmetrischen und asymmetrischen PC<sub>2</sub>-Valenzschwingungen zwischen 780 und 700 cm<sup>-1</sup> beobachtet, so daß man hier ebenfalls die PC<sub>2</sub>-Valenzschwingungen in diesem Bereich erwarten kann. Die symmetrischen und asymmetrischen PC<sub>2</sub>-Valenzschwingungen werden den Absorptionen bei 686 bzw. 780, 712 bzw. 752 und 694 bzw. 755 cm<sup>-1</sup> zugeordnet.

Die mit dem übrigen Molekül nicht koppelnden Azid-Valenzschwingungen erscheinen bei den gemischten Alkylverbindungen um ca. 10 Wellenzahlen nach höheren Frequenzen verschoben, als durch Bildung des arithmetischen Mittels der entsprechenden Absorptionen der symmetrischen Dialkylphosphinsäureazide berechnet wird. Die beiden Azidvalenzschwingungen, die im IR-Spektrum als sehr starke, im Ramanspektrum dagegen als schwache bis mittelstarke, teilpolarisierte Banden beobachtet werden und eindeutig durch einen gemeinsamen Kombinationston bei ca. 3400 cm<sup>-1</sup> im Ultrarotspektrum zugeordnet werden können, erscheinen hier bei 2152 bzw. 1272, 2155 bzw. 1265 und 2150 bzw. 1267 cm<sup>-1</sup>. Eine merkliche Beeinflussung durch die Substitution Sauerstoff gegen Schwefel bzw. Selen wird dagegen bei den durch Kopplung der P-N-Valenzschwingung mit der  $\delta$ -N<sub>3</sub>-Absorption entstehenden ( $\nu$ P-N +  $\delta$ N<sub>3</sub>)-Gleich- und Gegentakt-Absorption beobachtet. Folgende Ultrarot-Absorptionen werden diesen Schwingungen zugeordnet: 741 bzw. 549, 740 bzw. 528 und 731 bzw. 531 cm<sup>-1</sup>.

Im Bereich unterhalb von 400 cm<sup>-1</sup> befinden sich im Ultrarotspektrum die überwiegend schwachen, im Ramanspektrum dagegen zum Teil sehr starken, polarisiert auftretenden Banden der Gerüstschwingungen  $\delta$ C<sub>2</sub>P(X)N und die  $\delta$ -C-C-P-Deformationen.

In Abb. 21a-c werden die IR- und Ramanspektren (mit Polarisationsmessung) des Methyläthylphosphinsäureazids, des Methyläthylthiophosphinsäureazids und des Methyläthylselenophosphinsäureazids gezeigt.

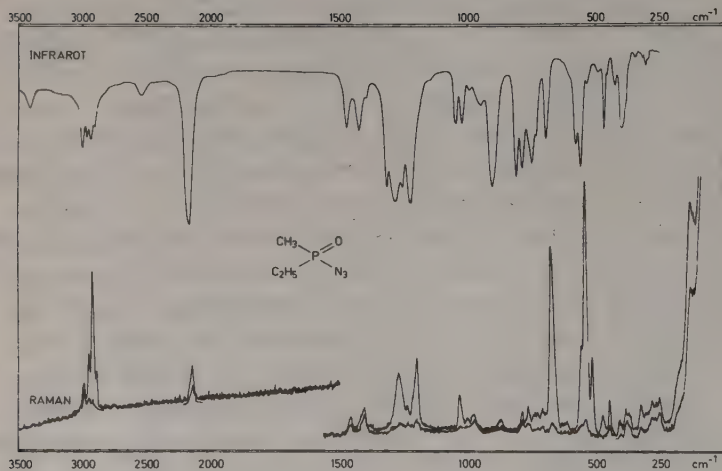
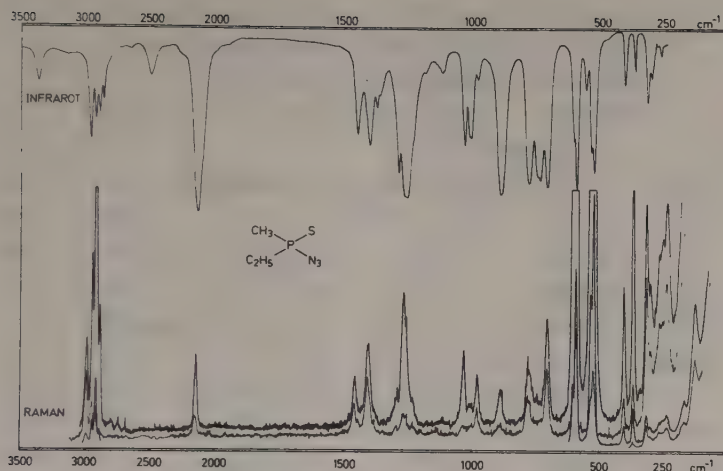
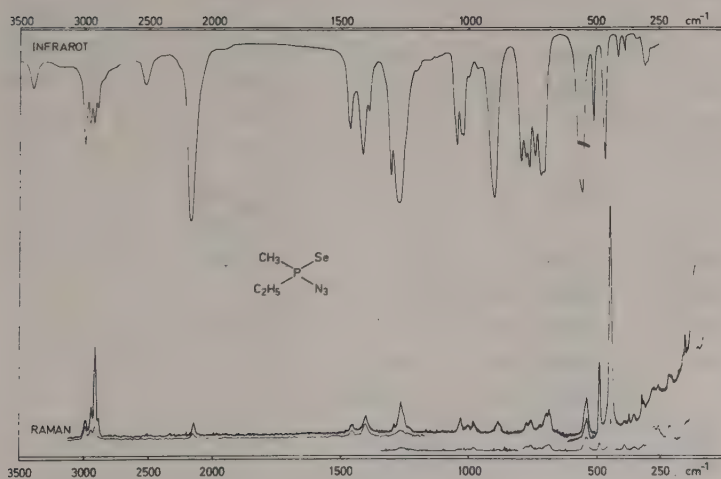


Abbildung 21a: IR- und Ramanspektrum (mit Polarisationsmessung) des Methyläthylphosphinsäureazids



**Abbildung 21b:** IR- und Ramanspektrum (mit Polarisationsmessung) des Methyläthylthiophosphinsäureazids



**Abbildung 21c:** IR- und Ramanspektrum (mit Polarisationsmessung) des Methyläthylselenophosphinsäureazids

Tabelle 31: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums  
des Methylphenylphosphinsäureazids und  
deren Zuordnung; MePhP(O)N<sub>3</sub>

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                      |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                 |                                |
| 3388             | s               | -                | -               |                 | $\nu_s + \nu_{as} \text{ N}_3$ |
| 3078             | Sch             | 3082             | m               | 0,3             | } $\nu \text{ C-H (Phenyl)}$   |
| 3055             | m               | -                | -               |                 |                                |
| 3012             | ss/Sch          | 3015             | ss              | dp              |                                |
| 2984             | m               | 2982             | ss              | p               | $\nu_{as} \text{ CH}_3$        |
| 2957             | Sch             | 2941             | m               | 0,1             | $\nu_s \text{ CH}_3$           |
| 2908             | m               | 2900             | ss              |                 | $\nu_s \text{ CH}_3$           |
| 2700             | ss              | -                | -               |                 |                                |
| 2498             | s               | -                | -               |                 | $2 \times \nu_s \text{ N}_3$   |
| 2139             | sst             | 2150             | s               | 0,5             | $\nu_{as} \text{ N}_3$         |
| 1960             | ss              | -                | -               |                 | $h + j$                        |
| 1905             | ss              | -                | -               |                 | $i + h$                        |
| 1820             | ss              | -                | -               |                 | $g + h$                        |
| 1770             | ss              | -                | -               |                 | $g + i$                        |
| 1589             | m               | 1593             | m               | 0,75            | k                              |
| 1572             | ss              | 1580             | ss              | 0,75            | l                              |
| 1479             | ss              | -                | -               |                 | m                              |
| 1438             | st              | -                | -               |                 | n                              |
| 1408             | m               | 1418             | s               | 0,6             | $\delta_{as} \text{ CH}_3$     |
| 1301             | st              | -                | -               |                 | $\delta_s \text{ CH}_3$        |
| 1259             | sst             | 1269             | s               | 0,1             | $\nu_s \text{ N}_3$            |
| 1233             | Sch             | 1238             | Sch             | 0,3             |                                |
| 1220             | sst             | 1223             | m               | 0,2             | $\nu \text{ P=O}$              |
| 1179             | ss              | 1186             | ss              | 0,6             | a                              |
| -                |                 | 1167             | s               | 0,75            |                                |
| 1119             | sst             | 1124             | m               | 0,2             | q                              |
| 1097             | Sch             | -                | -               |                 |                                |
| 1068             | s               | -                | -               |                 | d                              |
| 1024             | ss              | 1033             | m/st            | 0,07            | b                              |

Forts. Tab. 31

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                                          |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                 |                                                    |
| 996              | ss              | 1004             | sst             | 0,07            | p                                                  |
| 947              | m/br            |                  |                 |                 |                                                    |
| 885              | sst             | 892              | ss              | 0,2             | $\rho$ CH <sub>3</sub>                             |
| 778              | sst             | 786              | s               | 0,4             | $\nu$ P-CH <sub>3</sub>                            |
| 743              | sst             | -                |                 |                 | ( $\nu$ P-N + $\delta$ N <sub>3</sub> ) gleichtakt |
| 725              | sst             | 732              | s               | p               | r                                                  |
| 691              | sst             | 698              | sst             | 0,07            | v                                                  |
| 662              | Sch             | -                |                 |                 | $\gamma$ N <sub>3</sub>                            |
| -                |                 | 621              | m               | 0,75            | s                                                  |
| 562              | sst             | 569              | st/br           | 0,1             | ( $\nu$ P-N + $\delta$ N <sub>3</sub> ) gegentakt  |
| 528              | Sch             | -                |                 |                 |                                                    |
| 492              | m/st            | 499              | ss              | p               | $\gamma$                                           |
| 448              | sst             | 452              | m               | 0,1             | t                                                  |
| -                |                 | 409              | ss              | 0,2             |                                                    |
| 399              | s/m             | 392              | ss              | 0,75            | w                                                  |
| 385              | ss              | -                |                 |                 |                                                    |
| 350              | ss              | 350              | ss/br           | 0,5             | $\delta_{as}$ C <sub>2</sub> P(O)N                 |
| 285              | ss              | 292              | st              | 0,3             |                                                    |
| -                |                 | 270              | m               | 0,6             | $\delta_s$ C <sub>2</sub> P(O)N                    |
|                  |                 | 225              | ss              | 0,6             |                                                    |

Tabelle 32: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums  
des Methylphenylthiophosphinsäureazids  
und deren Zuordnung; MePhP(S)N<sub>3</sub>

| cm <sup>-1</sup> | IR<br>Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Raman<br>Inten-<br>sität | Depol.-<br>grad | Zuordnung              |
|------------------|-----------------------|------------------|--------------------------|-----------------|------------------------|
| 3376             | s                     | -                |                          |                 | $\nu_s + \nu_{as} N_3$ |
| 3076             | s                     | 3079             | m                        | 0,3             | } $\nu$ C-H (Phenyl)   |
| 3058             | s/m                   | -                |                          |                 |                        |
| 3022             | ss/Sch                | 3018             | s                        | 0,75            |                        |
| 2985             | s                     | 2980             | ss                       | p               | $\nu_{as} CH_3$        |
| 2912             | s                     | 2932             | m                        | 0,1             | $\nu_s CH_3$           |
| 2684             | ss                    | -                |                          |                 |                        |
| 2495             | s                     | -                |                          |                 | $2 \times \nu_s N_3$   |
| 2155             | sst                   | 2159             | s                        | 0,5             | $\nu_{as} N_3$         |
| 1965             | ss                    | -                |                          |                 | $h + j$                |
| 1900             | ss                    | -                |                          |                 | $i + h$                |
| 1813             | ss                    | -                |                          |                 | $g + h$                |
| 1772             | ss                    | -                |                          |                 | $g + i$                |
| 1587             | s                     | 1583             | m                        | 0,75            | k                      |
| 1474             | s                     | -                |                          |                 |                        |
| 1438             | sst                   | 1442             | ss                       | 0,7             | n                      |
| 1404             | m/st                  | 1409             | s                        | 0,75            | $\delta_{as} CH_3$     |
| 1388             | Sch                   | -                |                          |                 |                        |
| 1338             | ss                    | -                |                          |                 |                        |
| 1312             | m/st                  | 1315             | ss                       | 0,5             | $\delta_s CH_3$        |
| 1296             | st/sst                | 1299             | ss                       | p               | $\delta_s CH_3$        |
| 1262             | sst                   | 1261             | s                        | 0,2             | $\nu_s N_3$            |
| 1188             | s                     | 1191             | s                        | 0,7             | a                      |
| 1161             | ss                    | 1162             | s                        | 0,75            | c                      |
| 1123             | Sch                   | 1125             | s/m                      | 0,1             |                        |
| 1107             | sst                   | 1109             | m                        | 0,1             | q                      |
| 1070             | ss                    | 1073             | ss                       | p               | d                      |
| 1028             | ss                    | 1031             | st                       | 0,05            | b                      |
| 1001             | m                     | 1005             | sst                      | 0,05            | p                      |

Forts. Tab. 32

| cm <sup>-1</sup> | IR<br>Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Raman<br>Inten-<br>sität | Depol.-<br>grad | Zuordnung                                          |
|------------------|-----------------------|------------------|--------------------------|-----------------|----------------------------------------------------|
| -                |                       | 971              | ss/br                    | 0,1             |                                                    |
| 944              | ss                    | 930              | ss                       | 0,5             |                                                    |
| 896              | sst                   | 899              | s                        | 0,5             | $\rho$ CH <sub>3</sub>                             |
| 851              | ss                    | 853              | ss                       | 0,7             |                                                    |
| 783              | sst                   | 785              | s                        | 0,75            | $\nu$ P-CH <sub>3</sub>                            |
| 748              | sst                   | 750              | ss                       | 0,7             | ( $\nu$ P-N + $\delta$ N <sub>3</sub> ) gleichtakt |
| 727              | sst                   | 728              | ss                       |                 | r                                                  |
| 716              | sst                   | 714              | ss                       | 0,5             |                                                    |
| 692              | sst                   | 695              | ss                       | 0,4             | $\nu$                                              |
| 678              | ss/Sch                | -                |                          |                 | $\gamma$ N <sub>3</sub>                            |
| 626              | sst                   | 626              | st/sst                   | 0,1             | $\nu$ P-S                                          |
| 617              | st                    | 618              | s                        | 0,25            | s                                                  |
| 596              | ss                    | 595              | ss                       | 0,3             |                                                    |
| 553              | sst                   | 550              | sst                      | 0,1             | ( $\nu$ P-N + $\delta$ N <sub>3</sub> ) gegentakt  |
| 488              | st                    | 485              | ss                       | 0,7             | y                                                  |
| 411              | st                    | 409              | st                       | 0,05            | t                                                  |
| -                |                       | 390              | ss                       | p               | w                                                  |
| 343              | s                     | 342              | s/br                     | 0,5             | } $\delta_{as}$ C <sub>2</sub> P(S)N               |
| 306              | ss                    | -                |                          |                 |                                                    |
| 255              | ss                    | 254              | m/st                     | 0,4             |                                                    |
|                  |                       | 233              | m                        | 0,5             | } $\delta_s$ C <sub>2</sub> P(S)N                  |

Tabelle 33: Frequenzen des IR-Spektrums des Methylphenylselenophosphinsäureazids und deren Zuordnung;  $\text{MePhP}(\text{Se})\text{N}_3$

Die Aufnahme eines Raman-Spektrums war nicht möglich, da bei Belichtung ( $\nu$  488 nm) Selenausscheidung auftrat.

| IR               |            |                                |
|------------------|------------|--------------------------------|
| $\text{cm}^{-1}$ | Intensität | Zuordnung                      |
| 3370             | s          | $\nu_s + \nu_{as} \text{ N}_3$ |
| 3076             | s          | } $\nu \text{ C-H (Phenyl)}$   |
| 3053             | s          |                                |
| 2984             | s          |                                |
| 2907             | s          | $\nu_{as} \text{ CH}_3$        |
| 2682             | ss         | $\nu_s \text{ CH}_3$           |
| 2482             | s          | $2 \times \nu_s \text{ N}_3$   |
| 2143             | sst        | $\nu_{as} \text{ N}_3$         |
| 1964             | ss         | $h + i$                        |
| 1898             | ss         | $i + j$                        |
| 1812             | ss         | $g + h$                        |
| 1586             | s          | k                              |
| 1576             | ss         | l                              |
| 1483             | s          | m                              |
| 1471             | ss         |                                |
| 1463             | ss         |                                |
| 1439             | sst        | n                              |
| 1403             | s          | $\delta_{as} \text{ CH}_3$     |
| 1397             | s          |                                |
| 1335             | s          |                                |
| 1308             | s          | $\delta_s \text{ CH}_3$        |
| 1291             | Sch        |                                |
| 1278             | Sch        |                                |
| 1255             | sst/br     | $\nu_s \text{ N}_3$            |
| 1184             | s          | a                              |
| 1159             | ss         | c                              |
| 1108             | sst        | q                              |
| 1068             | s          | d                              |
| 1024             | s          | b                              |

Forts. Tab. 33

| IR               |            |                                                    |
|------------------|------------|----------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Intensität | Zuordnung                                          |
| 998              | m          | p                                                  |
| 892              | sst        | $\rho$ CH <sub>3</sub>                             |
| 842              | ss         |                                                    |
| 765              | Sch        | $\nu$ P-CH <sub>3</sub>                            |
| 740              | sst        | ( $\nu$ P-N + $\delta$ N <sub>3</sub> ) gleichtakt |
| 719              | sst        | r                                                  |
| 701              | Sch        |                                                    |
| 687              | sst        | $\nu$                                              |
| 664              | Sch        | $\gamma$ N <sub>3</sub>                            |
| 612              | ss         | s                                                  |
| 595              | Sch        |                                                    |
| 570              | Sch        |                                                    |
| 552              | sst        | ( $\nu$ P-N + $\delta$ N <sub>3</sub> ) gegentakt  |
| 537              | sst        | $\nu$ P-Se                                         |
| 512              | sst        |                                                    |
| 497              | Sch        |                                                    |
| 480              | st         | $\gamma$                                           |
| 418              | ss         | t                                                  |
| 384              | m          | w                                                  |
| 355              | Sch        | $\delta_{as}$ C <sub>2</sub> PN                    |
| 302              | ss         | $\delta_s$ C <sub>2</sub> PN                       |

Diskussion der in den Tabellen 31-33 getroffenen Zuordnungen:

Methylphenylphosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})\text{N}_3$ ,  
Methylphenylthiophosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{S})\text{N}_3$  und  
Methylphenylselenophosphinsäureazid  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

Alle Methylphenylphosphinsäureazide zeigen die schon bei den Methyläthylphosphinsäureaziden erwähnte Ähnlichkeit der Schwingungsspektren untereinander (das Ramanspektrum des Methylphenylphosphinsäureazids konnte wegen Instabilität der Verbindung nicht aufgenommen werden), zumal in diesem Fall die ganz charakteristischen und sehr lagekonstanten Phenylabsorptionen, die mit dem Restmolekül nicht koppeln, sehr stark das Spektrenbild prägen.

Als sehr markante Unterscheidungshilfe können wiederum die P=O-, P-S- und P-Se-Valenzschwingungen herangezogen werden, die im IR-Spektrum als sehr starke Banden bei 1220, 617 bzw. 512  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen, wobei die Lage der Banden mehr durch den Einfluß der Phenylgruppe als den der Methylgruppe bestimmt wird, was sich besonders in einer starken Verschiebung der P-S- und P-Se-Valenzschwingungsfrequenz nach höheren Wellenzahlen äußert. Während die P=O-Valenzschwingungsbande im Ramanspektrum relativ klein ist, steigt die Intensität der P-S-Valenzschwingungsbande verhältnismäßig stark an.

Die asymmetrische und symmetrische Azidvalenzschwingung ist im Ultrarotspektrum durch zwei sehr intensive Banden vertreten; die Zuordnung wird durch ihren Kombinationston, der bei der Sauerstoff-, Schwefel- bzw. Selenverbindung bei 3388, 3376 bzw. 3370  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet wird, sehr erleichtert, so daß die asymmetrischen und symmetrischen Azidvalenzschwingungen den Ultrarot-Absorptionen bei 2139 bzw. 1259, 2155 bzw. 1262 und 2143 bzw. 1255  $\text{cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Es kann somit keine nennenswerte Verschiebung bei diesen Absorptionen im Vergleich sowohl zu den anderen unsymmetrisch substituierten als auch symmetrischen Dialkylphosphinsäureaziden festgestellt werden (s. Tab. 38a, b, S. 146/147). Ebenso lagekonstant wie sie bei anderen Aziden gefunden wird (53) erscheint hier in allen IR-Spektren die  $\gamma\text{-N}_3$ -Deformation bei 662, 678 bzw. 664  $\text{cm}^{-1}$ .

Die durch Kopplung und Aufspaltung der P-N-Valenzschwingung und der  $\delta$ -N<sub>3</sub>-Deformationsschwingung in eine frequenzhöhere und -tiefere Gleich- bzw. Gegentakt- ( $\nu$ P-N +  $\delta$ N<sub>3</sub>)-Schwingung, die bei allen bisher untersuchten Phosphinsäureaziden gefunden wird, kann auch hier bei 743 bzw. 562, 748 bzw. 553 und 740 bzw. 552 cm<sup>-1</sup> im Ultrarotspektrum beobachtet werden. Aus diesem Grunde fehlt die bei ca. 645 cm<sup>-1</sup> erwartete P-N-Valenzschwingung bei all diesen Verbindungen.

Die schon oben erwähnte Ähnlichkeit der Spektren untereinander ist nicht nur durch die Phenylschwingung, sondern auch durch die Absorptionen der Methylgruppe bedingt. So werden z.B. die asymmetrischen und symmetrischen CH<sub>3</sub>-Valenzschwingungen im IR-Spektrum bei 2984, 2957 bzw. 2908, bei 2985 bzw. 2912 und bei 2984 bzw. 2907 cm<sup>-1</sup> gefunden. Die asymmetrischen und symmetrischen  $\delta$ -CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen werden im Ultrarotspektrum bei 1408 bzw. 1301, 1404 bzw. 1312 und bei 1296 und für die Selenverbindung bei 1403 bzw. 1308 und 1291 cm<sup>-1</sup> beobachtet, wobei die Absorptionen für die Selenverbindung an Intensität verloren haben, was durch eine geringere Dipolmomentänderung bedingt ist.

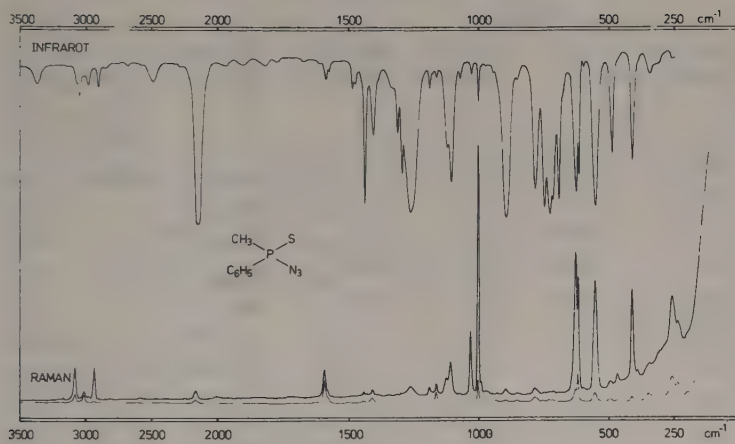
Als sehr starke Bande erscheint im Ultrarotspektrum die CH<sub>3</sub>-Rocking-Deformation, die sich mit ihren Absorptionen bei 885, 896 und 892 cm<sup>-1</sup> als sehr lagekonstant erweist.

Da bei dieser Art von Verbindung trotz der Vereinfachung, daß das Grundgerüst C<sub>2</sub>P(X)N C<sub>s</sub>-Symmetrie besitzt, aufgrund des sehr großen Massenunterschiedes zwischen Methylgruppe und Phenylrest nicht von einer symmetrischen bzw. asymmetrischen PC<sub>2</sub>-Valenzschwingung gesprochen werden kann, muß jede P-C-Valenzschwingung für sich allein betrachtet werden. Die P-C-Valenzschwingung der Phosphor-Methyl-Gruppe sollte bei höheren Wellenzahlen als die Phenyl-P-C-Absorption erscheinen, so daß trotz der Vielzahl der in diesem Bereich auftauchenden Banden die Absorptionen bei 778, 783 und 765 cm<sup>-1</sup> den Methyl-P-C-Valenzschwingungen und die Banden bei 725, 727 und 719 den P-C-Phenyl-Schwingungen zugeordnet werden. Letztere entspricht der nach Whiffen als r-Absorption bezeichneten Schwingung.

Das Vorliegen einer Phosphor-Phenylverbindung wird auch durch das Vorhandensein zweier Banden im Bereich zwischen  $1450$  und  $1425\text{ cm}^{-1}$  und zwischen  $1010$  und  $990\text{ cm}^{-1}$  bestätigt (54-56). Neuere Publikationen (57, 58) erwähnen noch zwei weitere Absorptionen zwischen  $1220$  und  $1100$  bzw.  $730$  und  $710\text{ cm}^{-1}$  als Indiz für das Vorliegen einer Phosphor-Phenylverbindung. Die letzte ist die bereits erwähnte r-Absorption, während die anderen nach Whiffen's Nomenklatur als n-, q- und p-Absorptionen bezeichnet werden. Aus Abb. 12, Seite 73, kann man die entsprechenden Schwingungsbilder entnehmen,

Die n-Absorptionen werden im Ultraroten bei  $1438$ ,  $1438$  bzw.  $1439\text{ cm}^{-1}$  gefunden, während die q- und p-Banden für die Oxo-, Thio- und Selenoverbindung bei folgenden Wellenzahlen erscheinen:  $1119$  und  $996$ ,  $1107$  und  $1001$  bzw.  $1108$  und  $998\text{ cm}^{-1}$ . Während die q- und r-Absorptionen im Ultrarotspektrum als Banden mit starker bis sehr starker Intensität auftreten, erscheint hier die p-Absorption als schwache Bande, wohingegen sie im Ramanspektrum von sehr großer Intensität ist und als nahezu total polarisiert bezeichnet werden kann.

In Abb. 22 wurde als Beispiel für die Gruppe der Methylphenylphosphinsäureazide das Schwingungsspektrum des Methylphenylthiophosphinsäureazids (mit Polarisationsmessung) ausgewählt.



**Abbildung 22:** IR- und Ramanspektrum des Methylphenylthio-  
phosphinsäureazids (mit Polarisations-  
messung)

Tabelle 34: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums des  
Aethylphenylphosphinsäureazids und deren  
Zuordnung; EtPhP(O)N<sub>3</sub>

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                                                                 |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                 |                                                                           |
| 3385             | s               | -                | -               |                 | $\nu_s + \nu_{as} N_3$                                                    |
| 3078             | Sch             | 3082             | st              | 0,2             | } $\nu$ C-H (Phenyl)                                                      |
| 3058             | s/m             | -                | -               |                 |                                                                           |
| 2977             | m               | 2999             | s               | 0,5             | $\nu_{as} CH_3$                                                           |
| 2940             | m               | 2962             | m               | 0,2             | $\nu_{as} CH_2$                                                           |
| 2910             | s/m             | 2938             | m               | 0,05            | $\nu_s CH_3$                                                              |
| 2882             | s/m             | -                | -               |                 | $\nu_s CH_2$                                                              |
| 2508             | s               | -                | -               |                 | $2 \times \nu_s N_3$                                                      |
| 2143             | sst             | 2160             | m               | 0,3             | $\nu_{as} N_3$                                                            |
| 1902             | ss              | -                | -               |                 | i + h                                                                     |
| 1825             | ss              | -                | -               |                 | g + h                                                                     |
| 1778             | ss              | -                | -               |                 | g + i                                                                     |
| 1591             | s/m             | 1597             | st              | 0,75            | k                                                                         |
| -                | -               | 1580             | Sch             | 0,75            | l                                                                         |
| 1483             | s               | -                | -               |                 | m                                                                         |
| 1458             | s/m             | 1465             | s               | 0,7             | $\delta_{as} CH_3$                                                        |
| 1439             | st              | -                | -               |                 | n                                                                         |
| 1404             | s               | 1410             | s               | 0,7             | $\delta CH_2$                                                             |
| 1383             | ss              | -                | -               |                 | $\delta_s CH_3$                                                           |
| 1310             | Sch             | -                | -               |                 |                                                                           |
| 1263             | sst             | 1270             | m               | 0,1             | $\nu_s N_3$                                                               |
| 1239             | sst             | 1245             | m               | 0,1             | $\omega CH_2$                                                             |
| 1214             | sst             | 1219             | s               | 0,05            | $\nu P=O$                                                                 |
| 1184             | Sch             | 1187             | m               | 0,4             | a                                                                         |
| 1160             | Sch             | 1165             | m               | 0,7             |                                                                           |
| 1118             | sst             | 1122             | st              | 0,1             | q                                                                         |
| 1069             | s               | -                | -               |                 | } $\nu$ C-C<br>b $\rho$ CH <sub>3</sub><br>p $\gamma$ H-C-C<br>d, j, h, i |
| 1031             | m               | 1032             | st/sst          | 0,05            |                                                                           |
| 1003             | Sch             | 1002             | sst             | 0,05            |                                                                           |
| 998              | m               | -                | -               |                 |                                                                           |
| 976              | ss              | 982              | Sch             |                 |                                                                           |
| 935              | m/br            | 935              | ss              | 0,5             |                                                                           |

Forts. Tab. 34

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                                          |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                 |                                                    |
| 851              | ss              | 860              | ss              | 0,5             |                                                    |
| 763              | sst             | 768              | s               | 0,3             | $\nu$ P-CH <sub>2</sub>                            |
| 730              | sst             | 740              | s               | 0,2             | ( $\nu$ P-N + $\delta$ N <sub>3</sub> ) gleicht.,r |
| 693              | st              | 692              | st/sst          | 0,05            | $\nu$                                              |
| 668              | Sch             | 655              | m               | p               | $\nu$ N <sub>3</sub>                               |
| 616              | s               | 621              | st              | 0,75            | s                                                  |
| 588              | st              | 590              | m               | 0,05            |                                                    |
| 571              | st              | 575              | m               | 0,05            |                                                    |
| 561              | st              | 562              | st              | 0,02            | ( $\nu$ P-N + $\delta$ N <sub>3</sub> ) gegentakt  |
| 541              | s               | -                |                 |                 |                                                    |
| 520              | m               | 520              | s/m             | 0,1             |                                                    |
| 500              | s               | -                |                 |                 |                                                    |
| 482              | s               | 485              | ss              | 0,4             | $\gamma$                                           |
| 445              | m               | 449              | st              | 0,02            |                                                    |
| 403              | s/m             | 404              | s               | 0,3             | t                                                  |
| 393              | s/m             | -                |                 |                 | w                                                  |
| 371              | Sch             | 369              | Sch             |                 | $\delta$ P-C-C<br>$\delta$ C <sub>2</sub> P(O)N    |
| 352              | Sch             | -                |                 |                 |                                                    |
| 309              | ss              | 310              | ss              | 0,5             |                                                    |
| 288              | ss              | 290              | st              | 0,1             |                                                    |
|                  |                 | 225              | ss              | 0,75            |                                                    |
|                  |                 | 197              | Sch             | 0,5             |                                                    |

Tabelle 35: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums des  
Aethylphenylthiophosphinsäureazids und  
deren Zuordnung;  $\text{EtPhP(S)N}_3$

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                      |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|
| $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität | $\text{cm}^{-1}$ | Inten-<br>sität |                 |                                |
| 3360             | s               | -                | -               | -               | $\nu_s + \nu_{as} \text{ N}_3$ |
| 3068             | Sch             | 3081             | m/st            | 0,2             | } $\nu \text{ C-H (Phenyl)}$   |
| 3046             | s               | -                | -               | -               |                                |
| 2966             | m               | 2960             | m               | 0,2             | $\nu_{as} \text{ CH}_3$        |
| 2926             | s/m             | 2932             | m               | 0,1             | $\nu_{as} \text{ CH}_2$        |
| 2897             | s               | 2900             | s               | p               | $\nu_s \text{ CH}_3$           |
| 2865             | s               | -                | -               | -               | $\nu_s \text{ CH}_2$           |
| 2482             | s               | -                | -               | -               | $2 \times \nu_s \text{ N}_3$   |
| 2142             | sst             | 2160             | s/m             | 0,3             | $\nu_{as} \text{ N}_3$         |
| 1957             | ss              | -                | -               | -               | $h + j$                        |
| 1890             | ss              | -                | -               | -               | $i + h$                        |
| 1811             | ss              | -                | -               | -               | $g + h$                        |
| 1585             | s               | 1592             | m/st            | 0,75            | k                              |
| 1485             | s               | 1480             | ss              | 0,5             | m                              |
| 1454             | m               | 1459             | ss              | 0,7             | $\delta_{as} \text{ CH}_3$     |
| 1438             | sst             | 1442             | ss              | 0,7             | n                              |
| 1399             | s               | 1404             | ss              | 0,7             | $\delta \text{ CH}_2$          |
| 1380             | s               | 1382             | ss              | 0,7             | $\delta_s \text{ CH}_3$        |
| 1339             | Sch             | -                | -               | -               | -                              |
| 1311             | s/m             | -                | -               | -               | -                              |
| 1284             | Sch             | -                | -               | -               | -                              |
| 1260             | sst             | 1265             | m/br            | 0,1             | $\nu_s \text{ N}_3$            |
| 1230             | Sch             | 1230             | ss              | -               | $\omega \text{ CH}_2$          |
| 1188             | s               | 1190             | s               | 0,5             | a                              |
| 1163             | ss              | 1162             | s/m             | 0,75            | c                              |
| 1112             | sst             | 1112             | st              | 0,05            | q                              |

Forts. Tab. 35

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad                  | Zuordnung                                                           |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                                  |                                                                     |
| 1099             | Sch             | 1100             | Sch             | 0,05<br>0,1<br>0,3<br>0,5<br>0,3 | $\nu$ C-C<br>$\rho$ CH <sub>3</sub><br>$\gamma$ H-C-C<br>d, j, h, i |
| 1067             | ss              | 1075             | ss              |                                  |                                                                     |
| 1033             | m/st            | 1031             | st              |                                  |                                                                     |
| 998              | m/st            | 1001             | sst             |                                  |                                                                     |
| 975              | Sch             | 982              | Sch             |                                  |                                                                     |
| 922              | ss              | 928              | ss              | 0,3                              | g                                                                   |
| 846              | ss              | 850              | ss              |                                  |                                                                     |
| 778              | sst             | 780              | s               | 0,3                              | $\nu$ P-CH <sub>2</sub>                                             |
| 747              | st              | -                | -               |                                  | ( $\nu$ P-N + $\delta$ N <sub>3</sub> ) gleichtakt                  |
| 732              | sst             | -                | -               |                                  |                                                                     |
| 714              | sst             | 715              | s               | 0,3                              | r                                                                   |
| 689              | st              | 692              | ss              | 0,3                              | v                                                                   |
| 663              | Sch             | -                | -               |                                  | $\gamma$ N <sub>3</sub>                                             |
| 617              | m               | 620              | Sch             |                                  | s                                                                   |
| 608              | m/st            | 611              | sst             | 0,15                             | $\nu$ P-S                                                           |
| 560              | m/st            | 561              | st              | 0,1                              | ( $\nu$ P-N + $\delta$ N <sub>3</sub> ) gegentakt                   |
| 546              | m/st            | 548              | st              | 0,1                              |                                                                     |
| 481              | s/m             | 484              | s               | 0,3                              | y                                                                   |
| -                | -               | 463              | m               | 0,08                             |                                                                     |
| 411              | s/m             | 420              | ss              | p                                | t                                                                   |
| 396              | s               | 401              | st              | 0,01                             | w                                                                   |
| 329              | ss              | 334              | s/m             | 0,6                              | $\delta$ P-C-C<br>$\delta$ C <sub>2</sub> P(S)N                     |
| -                | -               | 290              | m               | 0,2                              |                                                                     |
| -                | -               | 249              | m/st            | 0,3                              |                                                                     |

Tabelle 36: Frequenzen des IR- und Ramanspektrums des Aethylphenylselenophosphinsäureazids und deren Zuordnung; EtPhP(Se)N<sub>3</sub>

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                                                                          |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                 |                                                                                    |
| 3372             | s               | -                | -               |                 | $\nu_s + \nu_{as} N_3$                                                             |
| 3079             | s               | 3075             | st              | 0,25            | } $\nu$ C-H (Phenyl)                                                               |
| 3057             | s/m             |                  |                 |                 |                                                                                    |
| 2978             | m               | 2993             | ss              | 0,5             | $\nu_{as} CH_3$                                                                    |
| 2937             | m               | 2955             | m               | 0,1             | $\nu_{as} CH_2$                                                                    |
| 2908             | s               | 2927             | m               | 0,05            | $\nu_s CH_3$                                                                       |
| 2878             | s               | -                | -               |                 | $\nu_s CH_2$                                                                       |
| 2498             | s               | -                | -               |                 | $2 \times \nu_s N_3$                                                               |
| 2146             | sst             | 2154             | s/m             | 0,2             | $\nu_{as} N_3$                                                                     |
| 1962             | ss              | -                | -               |                 | h + j                                                                              |
| 1885             | ss              | -                | -               |                 | i + h                                                                              |
| 1820             | ss              | -                | -               |                 | g + h                                                                              |
| 1588             | s               | 1592             | st              | 0,75            | k                                                                                  |
| 1575             | ss              | 1575             | Sch             | 0,75            | l                                                                                  |
| 1487             | s               | 1485             | ss              |                 | m                                                                                  |
| 1461             | Sch             | -                | -               |                 |                                                                                    |
| 1457             | s/m             | 1459             | s/m             | 0,75            | $\delta_{as} CH_3$                                                                 |
| 1439             | st              | 1440             | s/m             | 0,7             | n                                                                                  |
| 1403             | s/m             | 1406             | s/m             | 0,7             | $\delta CH_2$                                                                      |
| 1381             | s/m             | 1382             | ss              | 0,5             | $\delta_s CH_3$                                                                    |
| 1313             | s/m             | 1312             | ss              | 0,5             |                                                                                    |
| 1258             | sst/br          | 1265             | m               | 0,1             | $\nu_s N_3$                                                                        |
| 1230             | Sch             | 1231             | Sch             | 0,5             | $\omega CH_2$                                                                      |
| 1188             | s               | 1188             | m               | 0,3             | a                                                                                  |
| 1163             | ss              | 1163             | m               | 0,6             | c                                                                                  |
| 1109             | st              | 1111             | st              | 0,1             | q                                                                                  |
| 1071             | ss              | 1072             | ss              | 0,3             | } $b \quad \nu$ C-C<br>$\rho \quad CH_3$<br>$p \quad \gamma$ H-C-C<br>$d, j, h, i$ |
| 1037             | m/st            | 1030             | st              | 0,07            |                                                                                    |
| 1008             | Sch             | -                | -               |                 |                                                                                    |
| 1001             | m/st            | 1002             | sst             | 0,05            |                                                                                    |
| 978              | ss              | 990              | Sch             | 0,1             |                                                                                    |
| 930              | ss              | 930              | ss              | 0,5             |                                                                                    |

Forts. Tab. 36

| IR               |                 | Raman            |                 | Depol.-<br>grad | Zuordnung                                               |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität | cm <sup>-1</sup> | Inten-<br>sität |                 |                                                         |
| 896              | ss              | -                |                 |                 |                                                         |
| 851              | ss              | 850              | ss              | 0,5             | g                                                       |
| 816              | s               | -                |                 |                 |                                                         |
| 766              | st              | 764              | ss              | 0,5             | $\nu$ P-CH <sub>2</sub>                                 |
| 751              | st              | 752              | ss              | 0,5             | ( $\nu$ P-N + $\delta$ N <sub>3</sub> ) gleichtakt      |
| 728              | Sch             | -                |                 |                 |                                                         |
| 716              | st              | 714              | s               | 0,7             | r                                                       |
| 693              | st              | 699              | s               | 0,5             | v                                                       |
| 671              | Sch             | -                |                 |                 | $\gamma$ N <sub>3</sub>                                 |
| 620              | ss              | 619              | m               | 0,75            | s                                                       |
| 568              | st              | 564              | m               | 0,3             |                                                         |
| 556              | st              | 549              | m               | 0,25            | ( $\nu$ P-N + $\delta$ N <sub>3</sub> )                 |
| 519              | st              | 515              | sst             | 0,01            | $\nu$ P-Se                                              |
| 483              | m/st            | 481              | s               | 0,5             | y                                                       |
| 433              | s/m             | 430              | st              | 0,05            | t                                                       |
| 424              | Sch             | -                |                 |                 |                                                         |
| 391              | s               | 395              | Sch             |                 | w                                                       |
| 380              | Sch             | -                |                 |                 |                                                         |
| 372              | s/m             | 375              | st              | 0,05            | } $\delta$ P-C-C<br>-<br>$\delta$ C <sub>2</sub> P(Se)N |
| 363              | ss              | 365              | Sch             |                 |                                                         |
| 298              | s               | 300              | Sch             |                 |                                                         |
| -                |                 | 280              | st              | 0,3             |                                                         |
|                  |                 | 237              | st              | 0,2             |                                                         |

Diskussion der in den Tabellen 34-36 getroffenen Zuordnungen:

Aethylphenylphosphinsäureazid  $C_2H_5(C_6H_5)P(O)N_3$ ,

Aethylphenylthiophosphinsäureazid  $C_2H_5(C_6H_5)P(S)N_3$  und

Aethylphenylselenophosphinsäureazid  $C_2H_5(C_6H_5)P(Se)N_3$

Wenn man bei den Spektren der Methyläthyl- und der Methylphenylphosphinsäureazide untereinander sehr große Ähnlichkeit feststellen konnte, so ist diese in geringerem Maße auch bei den hier besprochenen Aethylphenylverbindungen vorhanden. Dies ist sowohl bedingt durch die sehr lagekonstanten  $CH_3$ - und  $CH_2$ -Valenz- und Deformationsschwingungen, als auch durch die Azidvalenzschwingungen und natürlich durch die Absorptionen der Phenylgruppe, die ganz besonders das Aussehen dieses Verbindungstyps prägen.

Als wichtige Unterscheidungshilfe dienen wiederum die P-X-Valenzschwingungen, die im Ultrarotspektrum bei 1214, 608 und  $519\text{ cm}^{-1}$  (P=O-, P-S- und P-Se-Valenzschwingungsfrequenzen) erscheinen. (Die Reihenfolge der Angabe der Frequenzen wird auch hier beibehalten: Oxo-, Thio- und Selenoverbindung.)

Das Vorliegen einer Phosphor-Phenyl-Bindung wird hier wiederum durch das Vorhandensein der von Whiffen (36) als n-, p-, q- und r-Absorptionen bezeichneten Banden bei 1439, 1003, 1118 und  $730\text{ cm}^{-1}$  bei der Sauerstoffverbindung, 1438, 998, 1112 und  $732\text{ cm}^{-1}$  bei der Schwefelverbindung und bei 1439, 1001, 1009 und  $716\text{ cm}^{-1}$  bei der Selenoverbindung bestätigt.

Die von Thomas (59) beschriebenen, für Phosphor-Aethylverbindungen charakteristischen zwei schwachen Absorptionen um  $1250\text{ cm}^{-1}$  können hier nicht beobachtet werden, da in diesem Bereich die relativ breite symmetrische  $N_3$ -Valenzschwingung erscheint.

Eine durch Fermi-Resonanz der P=O-Valenzschwingung mit einer  $CH_2$ -Deformation bedingte Aufspaltung, wie sie von Gerding (60) und auch von Thomas (61) für Aethylphosphorverbindungen beobachtet wurde, kann weder durch die Spektren des Aethylphenylphosphinsäureazids noch durch die des Methyläthylphosphinsäureazids bestätigt werden. Dagegen wird das

Vorhandensein einer Aethylgruppe im Ultrarotspektrum durch die asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung bei 2977 bzw. 2910, 2966 bzw. 2897 und 2978 bzw. 2908  $\text{cm}^{-1}$  und die analogen  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungsbanden bei 2940 bzw. 2882, 2926 bzw. 2865 und 2937 bzw. 2878  $\text{cm}^{-1}$  angezeigt. Die symmetrischen und asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen erscheinen im IR-Spektrum bei 1383 bzw. 1458, 1380 bzw. 1454 und 1381 bzw. 1457 mit merklich verminderter Intensität verglichen mit den Methyläthylphosphinsäureaziden. Die bei 1404 bzw. 1399 und 1403  $\text{cm}^{-1}$  in allen drei Spektren erscheinende Bande wird der  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingung zugeordnet. Während die  $\text{CH}_2$ -Wagging-Absorption in den IR-Spektren als starke Bande bei 1239  $\text{cm}^{-1}$  nur beim Aethylphenylphosphinsäureazid aufgelöst erscheint, wird sie bei der Thio- und Selenoverbindung nur als Schulter der symmetrischen Azidvalenzschwingung bei 1230 bzw. 1230  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet.

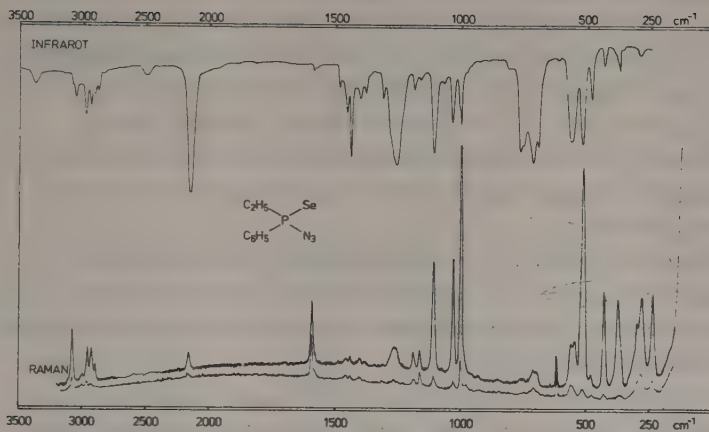
Im Bereich zwischen 1100 und 900  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen im Ramanpektrum neben den sehr markanten Phenylschwingungen b und p bei 1032 bzw. 1002, 1031 bzw. 1001 und 1030 bzw. 1002  $\text{cm}^{-1}$ , welche mit sehr großer Intensität und annähernd total polarisiert auftreten, die C-C-Valenzschwingungen der Aethylgruppe, die  $\text{CH}_3$ -Rocking- und die  $\gamma$ -H-C-C-Deformationsschwingungen neben den weiteren, nicht differenzierbaren, d-, j-, h- und i-Schwingungen der Phenylgruppe. Bei diesen Verbindungen werden aus den schon bei den Methylphenylphosphinsäureaziden erwähnten Gründen keine symmetrischen bzw. asymmetrischen  $\text{PC}_2$ -Valenzschwingungen beobachtet. Die P-C-Aethyl-Valenzschwingung, die aufgrund der geringeren Masse der Aethylgruppe frequenzhöher erscheinen sollte, wird den Ultrarot-Absorptionen bei 763, 778 und 766  $\text{cm}^{-1}$  zugeordnet; während die P-C-Phenyl-Valenzschwingung, die nach Whiffen (36) der r-Absorption entspricht, und im IR-Spektrum in der Sauerstoff-Verbindung mit der ( $\nu\text{P-N} + \delta\text{N}_3$ )-Gleichtakt-Schwingung koinzidiert, bei der Thio- und Selenoverbindung als sehr starke Ultrarotabsorption bei 714 bzw. 716  $\text{cm}^{-1}$  auftaucht.

Die in der Einleitung zum schwingungsspektroskopischen Teil schon diskutierte Aufspaltung der durch Kopplung der P-N-Valenzschwingung mit der  $\delta$ -N<sub>3</sub>-Deformationsschwingung entstehenden Bande wird auch, wie bei allen bisher untersuchten Phosphinsäureaziden (1, 1a), bei den Aethylphenylphosphinsäureaziden beobachtet. Die als ( $\nu$ P-N +  $\delta$ N<sub>3</sub>)-Gleichtakt- und Gegentakt-Absorptionen bezeichneten Banden bei 730 bzw. 561, 747 bzw. 560 und 751 bzw. 556 cm<sup>-1</sup> treten im IR-Spektrum als sehr starke Banden auf, während ihre Intensität im Ramanspektrum als schwach bis mittel bezeichnet werden kann.

In allen drei Ultrarotspektren taucht die schon bei den Methylphenylphosphinsäureaziden als lagekonstante Absorption erschienene  $\gamma$ -N<sub>3</sub>-Deformation bei 668, 663 bzw. 671 cm<sup>-1</sup> auf. Ebenso wie bei dieser Deformationsschwingung keine wesentliche Verschiebung der Absorptionsfrequenz festgestellt wird, ist dies bei den asymmetrischen und symmetrischen Azidvalenzschwingungen der Fall, so daß diese bei 2143 bzw. 1263, 2142 bzw. 1260 und 2146 bzw. 1258 cm<sup>-1</sup> zusammen mit ihrem gemeinsamen Kombinationston bei 3385, 3360 und 3372 cm<sup>-1</sup> erscheinen.

Im Bereich unterhalb von 420 cm<sup>-1</sup> absorbieren neben den von Whiffen als t- und w-Absorptionen bezeichneten Phenylschwingungen auch noch die C<sub>2</sub>P(X)N-Skelettdeformationen, die im Ultrarotspektrum meist schwach, im Ramanspektrum dagegen sowohl schwach als auch stark auftreten können.

In Abb. 23 wird das als Beispiel für die Gruppe der Aethylphenylphosphinsäureazide ausgewählte IR- und Ramanspektrum des Aethylphenylselenophosphinsäureazids (mit Polarisationsmessung) gezeigt.



**Abbildung 23:** IR- und Ramanspektrum des Aethylphenylselenophosphinsäureazids (mit Polarisationsmessung)

Zusammenfassung des schwingungsspektroskopischen Teils:

Bei dem durch Substitution von H gegen D erhaltenen Perdeuterodimethylphosphinsäurechlorid und -azid und deren analogen Thioverbindungen erfahren nahezu alle Absorptionen neben den durch Substitution direkt betroffenen Schwingungen des  $\text{CD}_3$ -Restes eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen; lediglich die mit dem übrigen Molekül nicht koppelnden Azidvalenzschwingungen und die  $\text{P=O}$ -Valenzschwingung im Perdeuterodimethylphosphinsäureazid sind davon ausgenommen.

Der Austausch H gegen D verändert auch die P-N-Valenzschwingungsfrequenz so, daß eine noch größere Aufspaltung der  $\nu_{\text{P-N}}$ - und der  $\delta_{\text{N}_3}$ -Schwingung in eine Gleich- und Gegentakt-Bewegung resultiert.

Beim Vergleich der C-D- mit den C-H-Absorptionen kann, wie schon in der Einleitung zum schwingungsspektroskopischen Teil (Seite 60) erwähnt, das Verhältnis  $\nu(\text{H})/\nu(\text{D})$  gebildet werden, dessen Wert maximal  $\sqrt{2} \approx 1,41$  beträgt.

Tabelle 37: C-H- und C-D-Schwingungsfrequenzen der  
Dimethylphosphinsäure- und Dimethylthio-  
phosphinsäurechloride und -azide und  
Werte des Verhältnisses  $\nu(\text{H})/\nu(\text{D})$

|                          | $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  | $(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  | $\frac{\nu(\text{H})}{\nu(\text{D})}$ | $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$  | $(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$  | $\frac{\nu(\text{H})}{\nu(\text{D})}$ |
|--------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------|
| $\nu \text{ CX}_3$ as    | 2988                                          | 2255; 2240                                    | 1,33                                  | 2990                                          | 2235; 2230                                    | 1,33                                  |
| s                        | 2916                                          | 2135                                          | 1,36                                  | 2915                                          | 2123                                          | 1,37                                  |
| $\delta \text{ CX}_3$ as | 1412; 1400                                    | 1050; 1040                                    | 1,34                                  | 1408                                          | 1050                                          | 1,34                                  |
| s                        | 1303; 1292                                    | 1030; 1018                                    | 1,26                                  | 1299; 1289                                    | 1025; 1018                                    | 1,26                                  |
| $\rho \text{ CX}_3$      | 930                                           | 772                                           | 1,20                                  | 954                                           | 802                                           | 1,18                                  |
|                          | 906; 865                                      | 762; 745                                      | 1,16                                  | 857                                           | 738                                           | 1,16                                  |
|                          | $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$ | $(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$ | $\frac{\nu(\text{H})}{\nu(\text{D})}$ | $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$ | $(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$ | $\frac{\nu(\text{H})}{\nu(\text{D})}$ |
| $\nu \text{ CX}_3$ as    | 2993                                          | 2235                                          | 1,34                                  | 2990                                          | 2235; 2228                                    | 1,34                                  |
| s                        | 2922                                          | 2145                                          | 1,36                                  | 2920                                          | 2142                                          | 1,36                                  |
| $\delta \text{ CX}_3$ as | 1423                                          | 1046                                          | 1,36                                  | 1412; 1404                                    | 1025                                          | 1,37                                  |
| s                        | 1309; 1299                                    | 1023                                          | 1,27                                  | 1304                                          | 1010                                          | 1,29                                  |
| $\rho \text{ CX}_3$      | 938; 917                                      | 772                                           | 1,21                                  | 953                                           | 795                                           | 1,20                                  |
|                          | 880                                           | 740                                           | 1,18                                  | 918                                           | 768                                           | 1,19                                  |

Wie aus Tabelle 37 zu ersehen ist, kann keine Beeinflussung des Verhältnisses  $\nu(\text{H})/\nu(\text{D})$  bei der Substitution von Sauerstoff gegen Schwefel bzw. von Chlor gegen Azidogruppe festgestellt werden.

Wie allgemein erwartet, sinkt der Wert des Quotienten  $\nu(\text{H})/\nu(\text{D})$  gleichmäßig in der Reihe

$$Q\nu_{\text{S}}\text{CH}_3/\nu_{\text{S}}\text{CD}_3, Q\delta_{\text{S}}\text{CH}_3/\delta_{\text{S}}\text{CD}_3, Q\rho\text{CH}_3/\rho\text{CD}_3$$

ab, während er für die entsprechenden asymmetrischen Schwingungen nahezu gleichbleibt,

$$Q\nu_{\text{as}}\text{CH}_3/\nu_{\text{as}}\text{CD}_3 \approx Q\delta_{\text{as}}\text{CH}_3/\delta_{\text{as}}\text{CD}_3$$

um dann ebenfalls für die Rocking-Schwingung stark abzusinken.

Dies trifft sowohl für die Systeme Dimethylphosphinsäurechlorid/ $d_6$ -Analoges, Dimethylphosphinsäureazid/ $d_6$ -Analoges als auch für die entsprechenden Thioverbindungen und das Bis(dimethyl)diphosphindisulfid und sein  $d_{12}$ -Analoges zu und wird durch die schwingungsspektroskopischen Daten des Trimethyl- und des Perdeuterotrimethylphosphins bestätigt (38).

Bei einem Vergleich der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Valenz- und Deformationsschwingungsfrequenzen (s. Tab. 38a, b; Seite 146/147) der symmetrischen Dialkylphosphinsäureazide wird im Fall einer Variation des Atoms X ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$  und  $\text{Se}$ ) keine sehr große Veränderung dieser Werte beobachtet, ähnlich wie dies für die mit dem Restmolekül wenig koppelnden Schwingungen der Azidogruppe zutrifft.

Dagegen zeigen die P-X-Valenzschwingungsfrequenzen ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$  oder  $\text{Se}$ ) bei der Variation der Gruppe R ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$  und  $\text{Ph}$ ) ein deutliches Minimum für den Rest  $\text{R} = \text{Et}$ . Bezieht man in diese Betrachtung noch die unsymmetrisch substituierten Dialkyl- bzw. Alkylarylphosphinsäureazide mit ein, so liegen die Absorptionen der P-X-Valenzschwingung für die Dialkylphosphinsäureazide eindeutig frequenztiefer als dies beim Vorhandensein einer Phosphor-Phenyl-Bindung der Fall ist; befindet sich am Phosphor noch eine Äthylgruppe, so führt dies zu einem Minimum im Wert der P-X-Valenzschwingungsfrequenz der hier gemessenen Verbindungen, was auch anhand der Gegenüberstellung der in Tab. 38a, b aufgeführten

Absorptionen zu sehen ist.

Die Erkenntnis, daß die P=O-Valenzschwingungsfrequenz in der Hauptsache von der Polarität der P-O-Bindung abhängt und diese wiederum von den am Phosphor gebundenen Substituenten beeinflußt wird, wurde von Bell (62) in die Form einer Gleichung gebracht, indem er für die Substituenten am Phosphor sog. induktive Konstanten  $\sigma$  festlegte.

Tabelle 38a: Zusammenstellung von IR-Absorptionen in den symmetrisch substituierten Dialkylphosphinsäureaziden  $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$  (1),  $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$  (1),  $\text{Me}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$  (1),  $\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$  (1),  $\text{Et}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$  (1a),  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$  (1a),  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$

|                         | $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$ | $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$ | $\text{Me}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$ | $\text{Et}_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$ | $\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$ | $\text{Et}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$ | $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$ | $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$ | $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$ |
|-------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|
| $\nu \text{CH}_3$ as    | 2993                                      | 2994, 2982                                | 2978, 2962                                 | 2980                                      | 2988                                      | 2973                                       | -                                         | -                                         | -                                          |
| s                       | 2922                                      | 2908                                      | 2890                                       | 2883                                      | 2882                                      | 2875                                       | -                                         | -                                         | -                                          |
| $\nu \text{CH}_2$ as    | -                                         | -                                         | -                                          | 2945                                      | 2942                                      | 2933                                       | -                                         | -                                         | -                                          |
| s                       | -                                         | -                                         | -                                          | 2915                                      | 2911                                      | 2900                                       | -                                         | -                                         | -                                          |
| $\delta \text{CH}_3$ as | 1423                                      | 1412                                      | 1409, 1397                                 | 1442                                      | 1460                                      | 1460, 1452                                 | -                                         | -                                         | -                                          |
| s                       | 1309, 1299                                | 1308, 1282                                | 1295, 1285                                 | 1384                                      | 1379                                      | 1380                                       | -                                         | -                                         | -                                          |
| $\delta \text{CH}_2$    | -                                         | -                                         | -                                          | 1410                                      | 1410                                      | 1401                                       | -                                         | -                                         | -                                          |
| $\rho \text{CH}_3$      | 938                                       | 968                                       | 961                                        | -                                         | -                                         | -                                          | -                                         | -                                         | -                                          |
| s                       | 917                                       | 923                                       | 922                                        | -                                         | -                                         | -                                          | -                                         | -                                         | -                                          |
|                         | 880                                       | 868                                       | 861                                        | -                                         | -                                         | -                                          | -                                         | -                                         | -                                          |
| $\rho \text{CH}_2$      | -                                         | -                                         | -                                          | 775                                       | 776                                       | 773                                        | -                                         | -                                         | -                                          |
| $\nu \text{N}_2$ as     | 2143                                      | 2143                                      | 2151                                       | 2144                                      | 2149                                      | 2140                                       | 2144                                      | 2136                                      | 2138                                       |
| s                       | 1268                                      | 1268                                      | 1278                                       | 1265                                      | 1261                                      | 1259                                       | 1260                                      | 1254                                      | 1252                                       |
| $\nu \text{N}_2$        | -                                         | -                                         | -                                          | -                                         | -                                         | -                                          | 675                                       | -                                         | 665                                        |
| $\nu \text{P=O}$        | 1214                                      | -                                         | -                                          | 1206                                      | -                                         | -                                          | 1229                                      | -                                         | -                                          |
| $\nu \text{P-S}$        | -                                         | 600                                       | -                                          | -                                         | 596                                       | -                                          | -                                         | 642                                       | -                                          |
| $\nu \text{P-Se}$       | -                                         | -                                         | 445                                        | -                                         | -                                         | 444                                        | -                                         | -                                         | 554                                        |

**Tabelle 38b:** Zusammenstellung von IR-Absorptionen in den unsymmetrisch substituierten

Dialkylphosphinsäureaziden MeEtP(O)N<sub>3</sub>, MeEtP(S)N<sub>3</sub>, MeEtP(Se)N<sub>3</sub>, MePhP(O)N<sub>3</sub>,  
MePhP(S)N<sub>3</sub>, MePhP(Se)N<sub>3</sub>, EtPhP(O)N<sub>3</sub>, EtPhP(S)N<sub>3</sub>, EtPhP(Se)N<sub>3</sub>

|                                | MeEtP(O)N <sub>3</sub> | MeEtP(S)N <sub>3</sub> | MeEtP(Se)N <sub>3</sub> | MePhP(O)N <sub>3</sub> | MePhP(S)N <sub>3</sub> | MePhP(Se)N <sub>3</sub> | EtPhP(O)N <sub>3</sub> | EtPhP(S)N <sub>3</sub> | EtPhP(Se)N <sub>3</sub> |
|--------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| $\nu$ CH <sub>3</sub> Me as    | 2983                   | 2985                   | 2985                    | 2984; 2987             | 2985                   | 2984                    | -                      | -                      | -                       |
| $\nu$ CH <sub>3</sub> Me s     | 2888                   | 2890                   | 2890                    | 2908                   | 2912                   | 2907                    | -                      | -                      | -                       |
| $\nu$ CH <sub>3</sub> Et as    | 2983                   | 2985                   | 2985                    | -                      | -                      | -                       | 2977                   | 2966                   | 2978                    |
| $\nu$ CH <sub>3</sub> Et s     | 2919                   | 2918                   | 2915                    | -                      | -                      | -                       | 2910                   | 2897                   | 2908                    |
| $\nu$ CH <sub>3</sub> as       | 2948                   | 2945                   | 2948                    | -                      | -                      | -                       | 2940                   | 2926                   | 2937                    |
| $\nu$ CH <sub>3</sub> s        | 2888                   | 2890                   | 2890                    | -                      | -                      | -                       | 2882                   | 2865                   | 2878                    |
| $\delta$ CH <sub>3</sub> Me as | 1412                   | 1410                   | 1408                    | 1408                   | 1404                   | 1403                    | -                      | -                      | -                       |
| $\delta$ CH <sub>3</sub> Me s  | 1305                   | 1298                   | 1296                    | 1301                   | 1312; 1296             | 1308; 1291              | -                      | -                      | -                       |
| $\delta$ CH <sub>3</sub> Et as | 1462                   | 1460                   | 1455                    | -                      | -                      | -                       | 1458                   | 1454                   | 1457                    |
| $\delta$ CH <sub>3</sub> Et s  | 1384                   | 1385                   | 1385                    | -                      | -                      | -                       | 1383                   | 1380                   | 1381                    |
| $\delta$ CH <sub>3</sub>       | 1412                   | 1410                   | 1408                    | -                      | -                      | -                       | 1404                   | 1399                   | 1403                    |
| $\rho$ CH <sub>3</sub> Me      | 895                    | 892                    | 895                     | 885                    | 896                    | 892                     | -                      | -                      | -                       |
| $\rho$ CH <sub>3</sub> Et      | -                      | -                      | -                       | -                      | -                      | -                       | -                      | -                      | -                       |
| $\rho$ CH <sub>3</sub>         | 803                    | 786                    | 784                     | -                      | -                      | -                       | -                      | -                      | -                       |
| $\nu$ N <sub>3</sub> as        | 2152                   | 2155                   | 2150                    | 2139                   | 2155                   | 2143                    | 2143                   | 2142                   | 2146                    |
| $\nu$ N <sub>3</sub> s         | 1272                   | 1265                   | 1267                    | 1259                   | 1262                   | 1255                    | 1263                   | 1260                   | 1258                    |
| $\nu$ N <sub>3</sub>           | 675                    | -                      | -                       | 662                    | 678                    | 664                     | 668                    | 663                    | 671                     |
| $\nu$ P=O                      | 1211                   | -                      | -                       | 1220                   | -                      | -                       | 1214                   | -                      | -                       |
| $\nu$ P-S                      | -                      | 596                    | -                       | -                      | 617                    | -                       | -                      | 608                    | -                       |
| $\nu$ P-Se                     | -                      | -                      | 455                     | -                      | -                      | 537                     | -                      | -                      | 519                     |

Es gilt:

$$\nu_{\text{P=O}} = 930 + 40 \sum \Pi$$

Benutzt man diese Gleichung zur Bestimmung der P=O-Valenzschwingungsfrequenz in den hier gemessenen Phosphinsäureaziden unter Verwendung der von Bell (62) publizierten induktiven Konstanten und einer weiteren für die Azidogruppe von 2,82, so erhält man eine gute Übereinstimmung (Fehler maximal  $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ) mit den gemessenen P=O-Valenzschwingungsfrequenzen.

Eine ähnliche Korrelation zwischen Größe, räumlicher Ausdehnung, Elektronegativität und Lage der P-S-Valenzschwingungsfrequenz wurde von Zingaro (47) aufgestellt; diese ist jedoch hier nicht anwendbar.

Der P-Se-Valenzschwingung, über deren Verschiebung bei Substitutionen am Phosphoratom nur unzureichende Literaturdaten vorliegen, wird aufgrund der hier registrierten Selenophosphinsäureazide ein der P-S-Valenzschwingung ähnliches Verhalten zugeschrieben; dies zeigt sich besonders deutlich bei der Variation der Alkylreste.

Auch muß durch den Vergleich mit den Oxo- und Thioverbindungen die in Abb. 24 gezeigte, stark polare Grenzstruktur B für die Selenoverbindung angenommen werden.

Im folgenden Teil soll unter anderem gezeigt werden, ob dieser Befund auch NMR-spektroskopisch bewiesen werden kann.

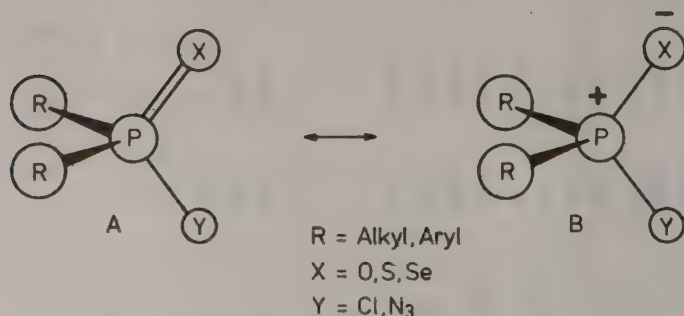


Abbildung 24: Mögliche Grenzstrukturen bei den Dialkylphosphinsäureaziden

## E NMR-spektroskopischer Teil

Bislang sind in der Literatur nur  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten des Dimethyl-, Diäthyl- (1), Diphenylphosphin- und -thiophosphinsäureazids und -chlorids (1a) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten über einige gemischte Dialkyl- und Alkylarylphosphinsäurechloride (69) publiziert worden. Aufgrund des zu geringen Materials waren daher umfassende vergleichende Aussagen nicht möglich; es bot sich daher an, sowohl die gemischten Phosphinsäureazide und deren Chloride, die als Ausgangsverbindungen dienten, als auch die entsprechenden Selenophosphinsäurechloride und -azide mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Als Ergänzung dienten die  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Perdeuterodimethyl- und Perdeuterodimethylthiophosphinsäurechloride und -azide, deren chemische Verschiebungen sehr ähnlich denen der H-analogen Verbindungen sein sollten. Durch die Variation der Substituenten X, R und R' in den hier gemessenen Verbindungen  $\text{RR}'\text{P}(\text{X})\text{Cl}$  und  $\text{RR}'\text{P}(\text{X})\text{N}_3$  sollten umfassende Aussagen über die elektronischen Verhältnisse in diesem Verbindungstyp gemacht werden können, die noch durch die, in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Selenoverbindungen beobachtbare Kopplung des Phosphors mit dem Selenisotop  $^{77}\text{Se}$ , welches mit ca. 7,5 % natürlicher Häufigkeit in der Natur vorkommt, ergänzt werden können.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  aller hier aufgenommenen Verbindungen, die in Deuteriochloroform gelöst wurden, wenn im Molekül eine Phenylgruppe vorhanden war, bzw. die in Benzol- $\text{d}_6$  gelöst wurden, wenn es sich um eine Dialkylverbindung handelte, weiterhin mit einem Tropfen TMS (Tetramethylsilan) als internem Standard und einer Kapillare mit 85 %iger Phosphorsäure als externem Standard versehen waren, wurden in ppm mit steigender Frequenz positiv angegeben.

Bei den hier untersuchten perdeuterierten Verbindungen - Dimethylphosphinsäurechlorid- $\text{d}_6$ , Dimethylphosphinsäureazid- $\text{d}_6$  und die entsprechenden Thioverbindungen - wird für das zentrale Phosphoratom eine geringfügig stärkere Abschirmung beobachtet, was auf eine leicht erhöhte Elektronegativität des Deuteriums schließen läßt. Wie weiterhin aus Tab. 39, S. 150, ersichtlich ist, entsprechen die für

die analogen H-Verbindungen gemessenen Kopplungskonstanten (1)  $J_{31P-13C}$  den hier beobachteten Kopplungskonstanten, während die Kopplungskonstanten  $J_{13C-2H}$  bei 20 Hz liegen und somit wie erwartet um den Faktor 0,154 ( $\gamma_D/\gamma_H$ ) kleiner sind als die entsprechenden  $J_{13C-1H}$ -Kopplungskonstanten, deren Werte um 130 Hz schwanken (1a).

Eine Aufspaltung des  $^{31}P$ -NMR-Signals durch die Kopplung des Phosphoratoms mit den  $^2H$ -Kernen, wobei die 6 Deuteronen mit dem Kernspin  $I = 1$  13 Linien mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 6 : 21 : 50 : 90 : 126 : 141 : 126 : 90 : 50 : 21 : 6 : 1 erzeugen sollten, kann aus dem bei der Kopplungskonstanten  $J_{13C-2H}$  genannten Grunde, nämlich  $J_{X-2H} = J_{X-1H} \cdot 0,154$  nicht beobachtet werden, da der Wert der Kopplungskonstanten  $J_{31P-2H}$  aufgrund der gemessenen  $J_{31P-1H}$ -Kopplungskonstanten (ca. 13 Hz (1)) bei 2 Hz liegen sollte. Selbst wenn durch die  $^2H$ -Kerne keine Quadrupolverbreiterung zu erwarten wäre, würde das Signal bei einer Sweepbreite von 5000 Hz nicht mehr aufgelöst.

Tabelle 39: Vergleich der chemischen Verschiebungen  $\delta$  und der Kopplungskonstanten  $J$  des Dimethylphosphinsäurechlorids, -azids, des Dimethylthiophosphinsäurechlorids, -azids und der entsprechenden per-deutერიerten Verbindungen ( $\delta$  in ppm und  $J$  in Hz)

|                     |     | $\delta_{13C}$ | $^1J_{C-D}$ | $\delta_{31P}$ | $^1J_{P-C}$ |
|---------------------|-----|----------------|-------------|----------------|-------------|
| $Me_2P(O)Cl$        | (1) | 23,4           | -           | 58,7           | 80          |
| $Me_2P(O)Cl - d_6$  |     | 22,73          | 19,8        | 59,0           | 78,9        |
| $Me_2P(O)N_3$       | (1) | 17,2           | -           | 46,4           | 85          |
| $Me_2P(O)N_3 - d_6$ |     | 16,40          | 19,7        | 46,5           | 86,1        |
| $Me_2P(S)Cl$        | (1) | 30,3           | -           | 84,9           | 61          |
| $Me_2P(S)Cl - d_6$  |     | 29,47          | 20,0        | 85,3           | 60,5        |
| $Me_2P(S)N_3$       | (1) | 24,2           | -           | 74,2           | 68          |
| $Me_2P(S)N_3 - d_6$ |     | 23,81          | 20,2        | 76,5           | 69,8        |

Gut aufgelöst sind dagegen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der per-deuterierten Verbindungen, da die Werte für die  $J_{^{13}\text{C}-^2\text{H}}$ -Kopplungskonstanten ungefähr 20 Hz betragen. Das Signal der beiden magnetisch äquivalenten Methyl-Kohlenstoffatome wird durch 3 Kopplungspartner mit dem Kernspin  $I = 1$  (Deuterium) und durch 1 Kopplungspartner mit dem Kernspin  $I = 1/2$  (Phosphor) in 2 Septetts aufgespalten, die je nach Größe der Kopplungskonstanten  $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}}$  mehr oder minder ineinandergeschoben sind.

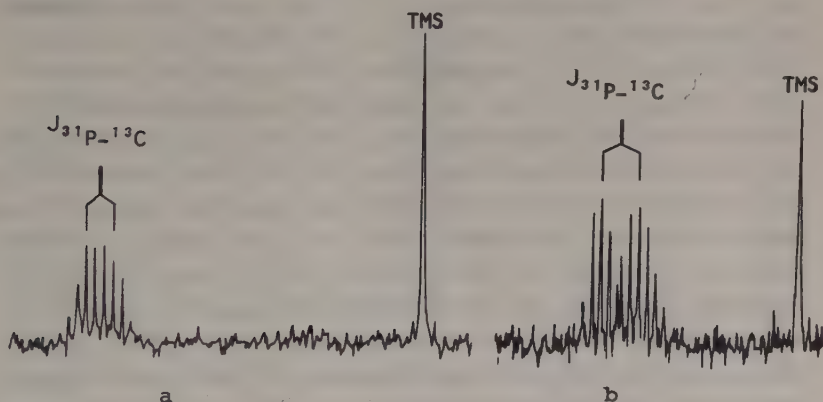


Abbildung 25a und 25b: a)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des Dimethylthio-phosphinsäurechlorids- $\text{d}_6$  und des Standards TMS

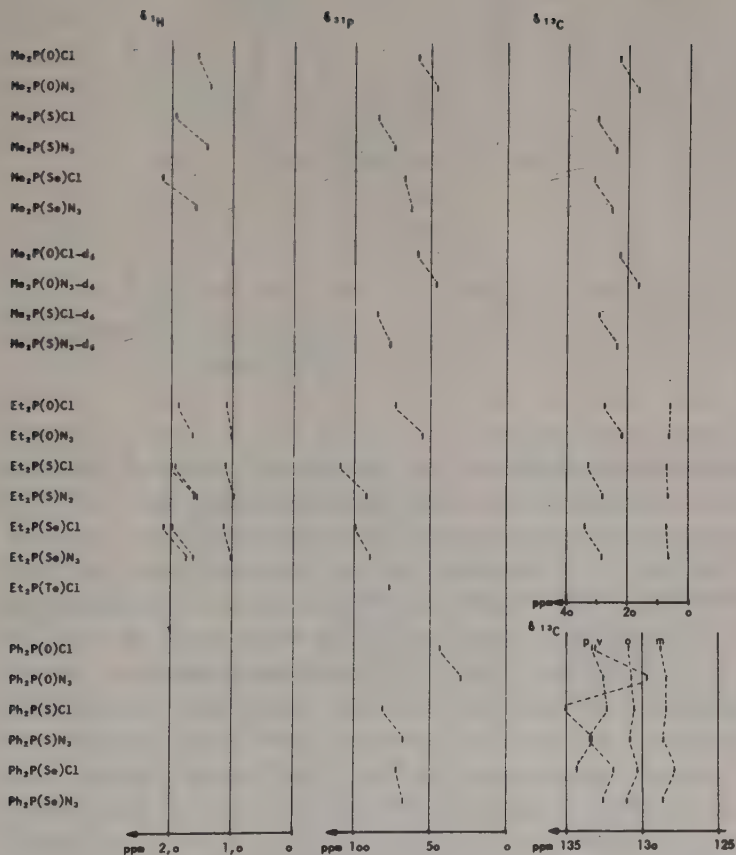
b)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des Dimethyl-phosphinsäureazids- $\text{d}_6$  und des Standards TMS

In den Dimethylphosphinsäurechloriden und -aziden nimmt die chemische Verschiebung  $\delta$  der Protonen bei der Substitution Sauerstoff gegen Schwefel bzw. gegen Selen entgegen der Elektronegativität zu, während bei dem Austausch Chlor gegen Azidogruppe der Gang der chemischen Verschiebung den Erwartungen entspricht, nämlich abnimmt (1). Die Tatsache, daß für die  $^1\text{H}$ -Kerne der Methylgruppen in den Dimethylverbindungen ebenso wie für die  $\text{CH}_3$ -Reste der Äthylgruppen in den Diäthylverbindungen Lösungsmiteleinflüsse sehr viel

größer sind als für die Methylenprotonen, die sich in der inneren Sphäre des Moleküls befinden, wird in den Abb. 26a und 26b deutlich, da sich die chemische Verschiebung der Methylenprotonen wesentlich weniger ändert als die der Methylprotonen.

Bei den Protonen der Methylengruppe der Diäthylphosphinsäurechloride und -azide  $(C_2H_5)_2P(X)Cl$  und  $(C_2H_5)_2P(X)N_3$  ( $X = S$  und  $Se$ ) wird eine Aufspaltung in Form eines AB-Spektrums 2. Ordnung, bei dem  $J \approx \nu_O \delta$  ist, während in den entsprechenden Verbindungen mit  $X = O$  nur eine Verbreiterung des Resonanzsignals beobachtet wird. Obwohl bei diesem Verbindungstyp kein asymmetrisch substituiertes Phosphoratom vorliegt, erzeugen die jeweils an einem Methylenkohlenstoff gebundenen Protonen aber zwei Signale aufgrund der unterschiedlichen chemischen Verschiebung. Anhand eines Molekülmodells kann man feststellen, daß zwei diastereotope Methylenprotonen vorhanden sind, d.h. wenn man eine Spiegelebene so durch das Molekül  $(CH_3CH_2)_2P(X)Y$  legt, daß sich sämtliche C-Atome und das Phosphoratom auf dieser befinden (s. Abb. 27), so ragen die Methylenprotonen symmetrisch zueinander aus der Spiegelebene heraus; jedes Proton einer Methylengruppe hat aber eine andere chemische Umgebung, die auch dann noch verschieden ist, wenn das Molekül Rotationen um alle Einfachbindungen ausführt und nicht, wie hier betrachtet, starr ist.

Diese Aufspaltung in je zwei gleichgroße Quartetts mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 3 : 3 : 1 konnte bei dem Diäthylthiophosphinsäurechlorid und -azid früher (1) wegen zu geringer Auflösung nicht beobachtet werden.



**Abbildung 26a:** Graphische Darstellung der chemischen Verschiebungen  $\delta$  der symmetrischen Dialkyl- und Diarylphosphinsäurechloride und -azide

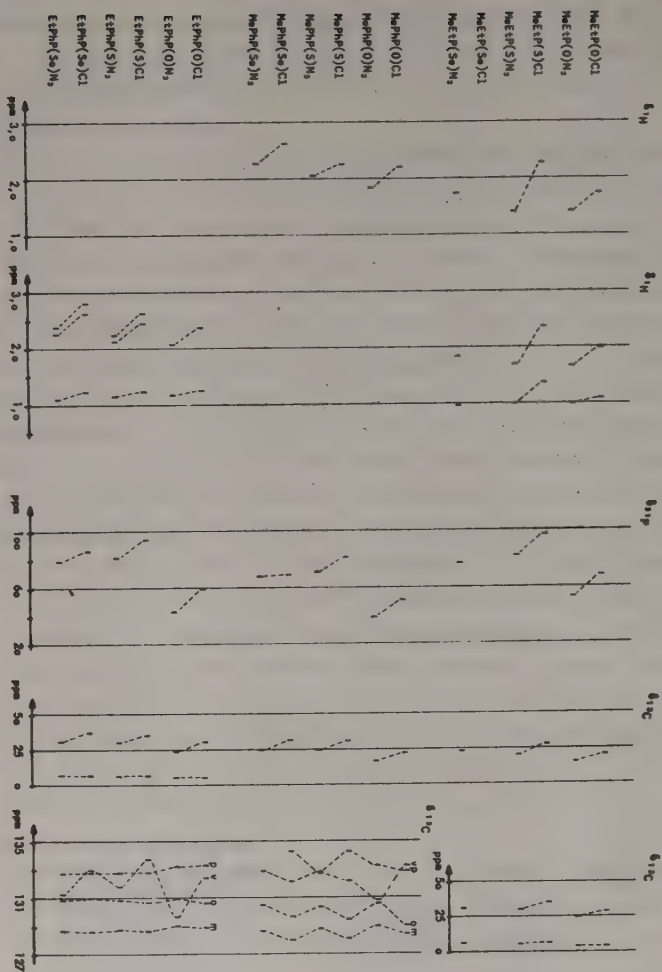


Abbildung 26b: Graphische Darstellung der chemischen Verschiebungen  $\delta$  der unsymmetrischen Dialkyl- und Alkylarylphosphinsäurechloride und -azide

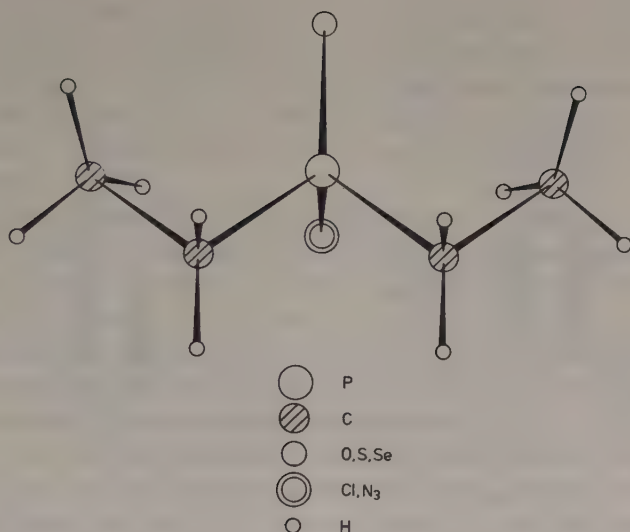


Abbildung 27: Struktur der Diäthylphosphinsäurechloride und -azide

Die Erklärung für die Aufspaltung des Methylenprotonen-Signals der Aethylgruppe bei den Diäthylthio- und Diäthylselenophosphinsäurechloriden und -aziden (s. Abb. 28) und für die nichtaufgespaltenen Signale bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen ist im letzteren Fall mit der großen elektronischen Aehnlichkeit bei diesem Molekültyp zwischen Sauerstoff einerseits und Chlor bzw. Azidogruppe andererseits zu suchen (sehr ähnliche Elektronegativitäten). Substituiert man in diesen Verbindungen den Sauerstoff gegen den elektropositiveren Schwefel, so ist die Aufspaltung für das Phosphinsäurechlorid mit dem elektronegativeren Chlor größer als bei dem entsprechenden Azid; bei dem noch elektropositiveren Selen vergrößerte sich die Aufspaltung der Resonanzsignale der Methylenprotonen weiter. Der induktive Effekt des Schwefels bzw. des Selens ist dem der Azidogruppe ähnlicher als dem des Chlors, so daß auch dies für eine geringere Aufspaltung des Methylenprotonen-Signals bei den Thio- und Selenophosphinsäureaziden als bei den analogen Chloriden spricht.

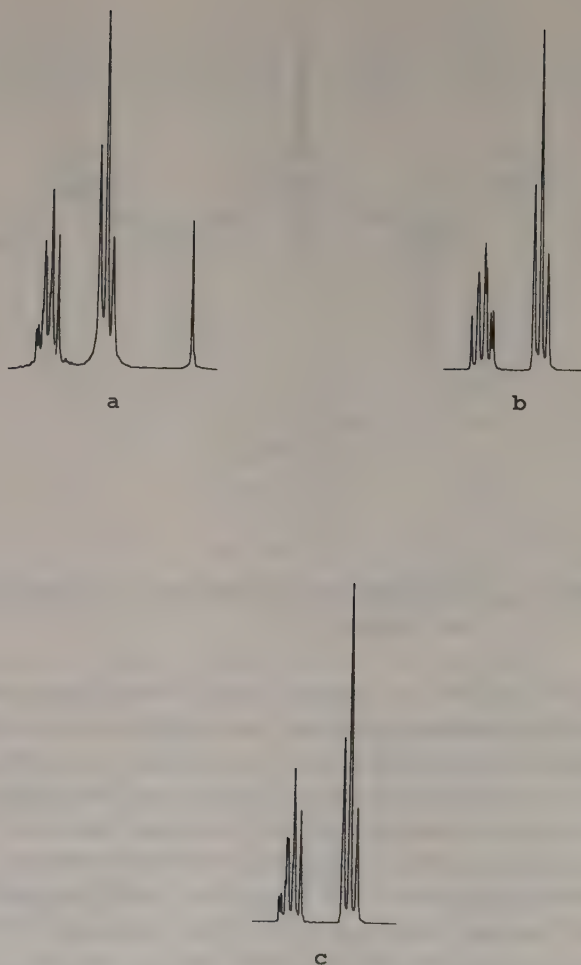


Abbildung 28a-c: a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Diäthylthiophosphinsäureazids ( $^{31}\text{P}$  entkoppelt)

b) Simuliertes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit  $^2J_{\text{H-H}} = + 20 \text{ Hz}$

c) Simuliertes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit  $^2J_{\text{H-H}} = - 20 \text{ Hz}$

Bei Verbindungen mit einer P-Cl-Bindung wird im Vergleich zu den Aziden eine größere Aufspaltung der Methylenprotonen-Signale gefunden, da hier die induktiven Elektronenverschiebungen durch mesomere Grenzstrukturen, die P=O-, P-S-, P-Se- und P-N-Bindungen zulassen, am wenigsten ausgeglichen werden können.

Diese Aufspaltung des NMR-Signals für die Methylenprotonen wird selbstverständlich auch bei den asymmetrisch substituierten Phosphinsäurechloriden und -aziden  $RR'P(X)Y$  ( $X = O, S, Se; Y = Cl, N_3$ ), die eine Aethylgruppe enthalten, beobachtet; diese ist jedoch bei den Methyläthylphosphinsäurechloriden und -aziden kleiner als bei den entsprechenden Aethylphenylphosphinsäureverbindungen (s. Tab. 40a, b, S. 158, 159), unterliegt ansonsten aber den bei den symmetrischen Diäthylphosphinsäureverbindungen beobachteten Gesetzmäßigkeiten; d.h. keine oder nur geringe Aufspaltung des Methylenprotonen- $^1H$ -NMR-Signals bei den P-O-Verbindungen, Aufspaltung dieses Signals bei den Thio- und Selenophosphinsäurechloriden größer als bei den entsprechenden Aziden.

Tabelle 40a:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der symmetrischen und un-symmetrischen Dialkylphosphinsäurechloride und -azide (chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm relativ zu TMS und Kopplungskonstanten J in Hz)

|                                               | $\delta$ $^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{Me}}$ | $^3\text{J}_{\text{P-H}_{\text{Me}}}$ | $\delta$ $^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{Et}}$ | $^3\text{J}_{\text{P-H}_{\text{Et}}}$ | $\delta$ $^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{Et}}$ | $^3\text{J}_{\text{P-H}_{\text{Et}}}$ | $^3\text{J}_{\text{H-H}_{\text{CH}_2\text{Et}}}$ | $^3\text{J}_{\text{H-H}_{\text{Et}}}$ |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|
| $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ (1)  | 1,59                                         | 13,8                                  | -                                            | -                                     | -                                            | -                                     | -                                                | -                                     |
| $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$ (1) | 1,37                                         | 14,1                                  | -                                            | -                                     | -                                            | -                                     | -                                                | -                                     |
| $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ (1)  | 1,92                                         | 13,1                                  | -                                            | -                                     | -                                            | -                                     | -                                                | -                                     |
| $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$ (1) | 1,44                                         | 13,4                                  | -                                            | -                                     | -                                            | -                                     | -                                                | -                                     |
| $\text{Me}_2\text{P}(\text{Se})\text{Cl}$     | 2,15                                         | 12,9                                  | -                                            | -                                     | -                                            | -                                     | -                                                | -                                     |
| $\text{Me}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$    | 1,58                                         | 13,3                                  | -                                            | -                                     | -                                            | -                                     | -                                                | -                                     |
| $\text{Et}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ (1)  | -                                            | -                                     | 1,07                                         | 21                                    | 1,88                                         | 11                                    | -                                                | 7,5                                   |
| $\text{Et}_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$ (1) | -                                            | -                                     | 1,00                                         | 19                                    | 1,64                                         | 12                                    | -                                                | 7,5                                   |
| $\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ (1)  | -                                            | -                                     | 1,10                                         | 23                                    | 1,92<br>1,99                                 | 10                                    | - 12                                             | 7,4                                   |
| $\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$ (1) | -                                            | -                                     | 0,96                                         | 21                                    | 1,55<br>1,62                                 | 10,1                                  | - 20                                             | 7,5                                   |
| $\text{Et}_2\text{P}(\text{Se})\text{Cl}$     | -                                            | -                                     | 1,13                                         | 23,7                                  | 1,95<br>2,10                                 | 7,6                                   | - 14                                             | 7,5                                   |
| $\text{Et}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$    | -                                            | -                                     | 1,00                                         | 22,0                                  | 1,62<br>1,73                                 | 7,8                                   | - 15                                             | 7,5                                   |
| $\text{MeEtP}(\text{O})\text{Cl}$             | 1,74                                         | 13,2                                  | 1,07                                         | 22,2                                  | 1,96<br>1,97                                 | 12,1                                  | -                                                | 7,4                                   |
| $\text{MeEtP}(\text{O})\text{N}_3$            | 1,40                                         | 13,7                                  | 0,99                                         | 19,8                                  | 1,67                                         | 13,3                                  | -                                                | 7,3                                   |
| $\text{MeEtP}(\text{S})\text{Cl}$             | 2,25                                         | 12,8                                  | 1,36                                         | 24,3                                  | 2,36<br>2,35                                 | 11,9                                  | -                                                | 7,4                                   |
| $\text{MeEtP}(\text{S})\text{Br}$             | 2,39                                         | 12,5                                  | 1,31                                         | 25,0                                  | 2,66<br>2,68                                 | -                                     | -                                                | -                                     |
| $\text{MeEtP}(\text{S})\text{N}_3$            | 1,38                                         | 13,0                                  | 0,92                                         | 22,3                                  | 1,57<br>1,58                                 | 11,4                                  | -                                                | 7,4                                   |
| $\text{MeEtP}(\text{Se})\text{Cl}$            |                                              |                                       |                                              |                                       |                                              |                                       |                                                  |                                       |
| $\text{MeEtP}(\text{Se})\text{Br}$            | 2,60                                         | 12,2                                  | 1,27                                         | 23,8                                  |                                              |                                       |                                                  |                                       |
| $\text{MeEtP}(\text{Se})\text{N}_3$           | 1,72                                         | 12,7                                  | 0,94                                         | 23,0                                  | 1,83<br>1,85                                 | 9,5                                   | -                                                | 7,5                                   |

Tabelle 40b:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der unsymmetrischen Alkyl-arylphosphinsäurechloride und -azide (chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm relativ zu TMS und Kopplungskonstanten J in Hz)

|                         | $\delta$ $^1\text{H}_{\text{CH}_3\text{Me}}$ | $^2\text{J}_{\text{P-HMe}}$ | $\delta$ $^1\text{H}_{\text{CH}_3\text{Et}}$ | $^2\text{J}_{\text{P-HEt}}$ | $\delta$ $^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{Et}}$ | $^2\text{J}_{\text{P-HEt}}$ | $^2\text{J}_{\text{H-HCH}_2\text{Et}}$ | $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ |
|-------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|---------------------------|
| MePhP(O)Cl              | 2,19                                         | 14,0                        | -                                            | -                           | -                                            | -                           | -                                      | -                         |
| MePhP(O)N <sub>3</sub>  | 1,82                                         | 13,0                        | -                                            | -                           | -                                            | -                           | -                                      | -                         |
| MePhP(S)Cl              | 2,43                                         | 13,3                        | -                                            | -                           | -                                            | -                           | -                                      | -                         |
| MePhP(S)N <sub>3</sub>  | 2,05                                         | 13,8                        | -                                            | -                           | -                                            | -                           | -                                      | -                         |
| MePhP(Se)Cl             | 2,58                                         | 11,9                        | -                                            | -                           | -                                            | -                           | -                                      | -                         |
| MePhP(Se)N <sub>3</sub> | 2,23                                         | 13,5                        | -                                            | -                           | -                                            | -                           | -                                      | -                         |
| EtPhP(O)Cl              | -                                            | -                           | 1,25                                         | 22,1                        | 2,36<br>2,35                                 | 11,7                        |                                        | 7,6                       |
| EtPhP(O)N <sub>3</sub>  | -                                            | -                           | 1,16                                         | 20,3                        | 2,05<br>2,04                                 | 13,6                        |                                        | 7,6                       |
| EtPhP(S)Cl              | -                                            | -                           | 1,23                                         | 24,9                        | 2,61<br>2,43                                 | 11,3                        | -15,2                                  | 7,5                       |
| EtPhP(S)N <sub>3</sub>  | -                                            | -                           | 1,15                                         | 22,9                        | 2,25<br>2,13                                 | 11,2                        | -15,2                                  | 7,5                       |
| EtPhP(Se)Cl             | -                                            | -                           | 1,22                                         | 26,0                        | 2,79<br>2,59                                 | 11,3                        | -14,7                                  | 7,0                       |
| EtPhP(Se)N <sub>3</sub> | -                                            | -                           | 1,10                                         | 23,0                        | 2,37<br>2,25                                 | 12                          | -14,5                                  | 7,0                       |

Zur Berechnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$  - sie sind dem Spektrum nicht direkt zu entnehmen - dieser zueinander diastereotopen Methylenprotonen verfährt man ebenso wie bei den asymmetrisch substituierten Dialkyl- bzw. Alkylarylphosphinsäurechloriden und -aziden, die eine Aethylgruppe besitzen. Am Beispiel des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des Aethylphenylthiophosphinsäureazids sei diese Berechnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$  für die diastereotopen Methyl-

protonen gezeigt.

Während das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, in dem noch eine Kopplung mit dem Phosphor vorliegt (s. Abb. 29a), sehr unübersichtlich ist, läßt das phosphor-entkoppelte Spektrum (s. Abb. 29b) das Vorliegen eines AB-Spektrums 2. Ordnung erkennen. Das in Abb. 29b gezeigte Multiplett besteht aus zwei größeren, annähernd gleichen und zwei kleineren Quartetts.

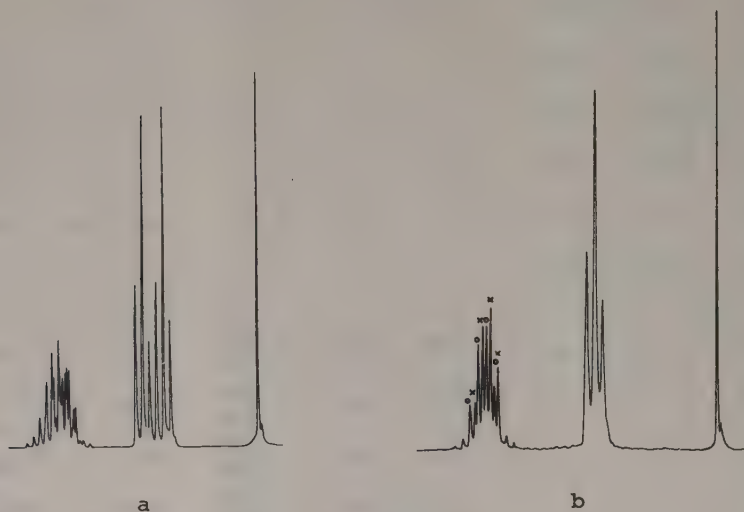


Abbildung 29a, b: a) Phosphor-unentkoppeltes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Aethylgruppe im Aethylphenylthiophosphinsäureazid  
b) Phosphor-entkoppeltes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Aethylgruppe im Aethylphenylthiophosphinsäureazid

Die beiden "unkorrigierten" Werte der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{CH}_2}$  für die beiden verschiedenen Methylenprotonen erhält man, wenn man die Mitte zwischen den mit x und o markierten Linien (s. Abb. 29b) berechnet. Im Fall des Aethylphenylthiophosphinsäureazids wären dies 2,17 und 2,21 ppm, d.h.

die Differenz der chemischen Verschiebungen würde in einem 100 MHz-Spektrum 4 Hz betragen, wenn keine Kopplung  $^2J_{H-H}$  auftreten würde. Da jedoch die wahren Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  der Methylenprotonen und die zugehörige Kopplungskonstante berechnet werden sollen, bestimmt man zunächst die Mitte zwischen den beiden großen Quartetts, d.h. zwischen den mit x bzw. o markierten Linien in Abb. 29b. Sodann wird die Mitte zwischen je einem kleinen Quartett und dem ihm näherliegenden großen Quartett bestimmt.

Dieser Abstand zwischen zwei zusammengehörigen Quartetts beträgt 15 Hz, d.h. der Wert der Kopplungskonstanten  $^2J_{H-H}$  ist 15 Hz und damit sind die Mitten der äußeren Quartetts 34 Hz voneinander entfernt (s. Abb. 30).

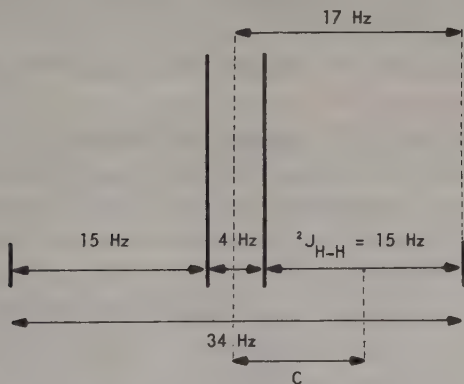


Abbildung 30: Schematische Darstellung der in ein AB-Spektrum 2. Ordnung aufspaltenden Methylenprotonen im Äthylphenylphosphinsäureazid.

Zur Berechnung der Differenz der chemischen Verschiebungen  $\delta$  (Angabe in ppm), die hier als die Differenz der beiden Resonanzfrequenzen  $\Delta$  (Angabe in Hz) eingeführt wird, benutzt man die Beziehungen (70)

$$C \cdot \cos 2 \theta = 1/2 \Delta$$

$$C \cdot \sin 2 \theta = 1/2 J$$

Für die Veränderlichen C und J erhält man hier:

$$C = 17 - 7,5 = 9,5$$

$$J = 15; J/2 = 7,5$$

Es gilt dann:

$$\sin 2 \theta = \frac{J/2}{C}$$

$$\cos 2 \theta = \frac{\Delta/2}{C}$$

$$\Delta = 2 C \cdot \cos 2 \theta$$

Setzt man die oben angeführten Werte ein, so erhält man für  $\Delta = 12$  Hz. Die Differenz der chemischen Verschiebung für die beiden Methylenprotonen des Aethylphenylthio-phosphinsäureazids beträgt somit 12 Hz und für die korrigierten Werte der chemischen Verschiebungen erhält man:

$$\delta_{\text{CH}_2} \text{ Proton A} = 2,19 \text{ ppm} + 0,06 \text{ ppm} = 2,25 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} \text{ Proton B} = 2,19 \text{ ppm} - 0,06 \text{ ppm} = 2,13 \text{ ppm}$$

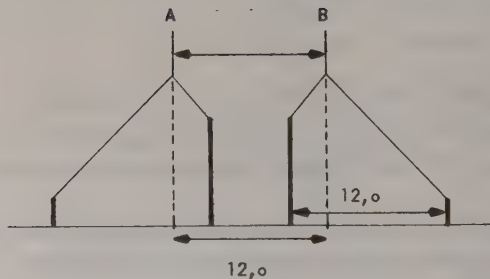


Abbildung 31: AB-Spektrum 2. Ordnung mit

$$\Delta = 12 \text{ Hz und } J = 12 \text{ Hz}$$

Vergleicht man die Intensitäten der Quartetts im Äthyl-  
diäthylthiophosphinsäureazid miteinander, so unterliegen  
die Intensitätsverhältnisse der Beziehung  $1-\sin 2\theta/1+\sin 2\theta$ .

Gibberellinsäureazid wirkt als größtes Quartett und zu der Erklä-  
rung der Pflanzen auf vielfältige Weise. U. a. gelang  
W. Lang (1970), die Rolle der Gibberelline als endogene  
Regulatoren zu zeigen. Er zeigte Abbau der Gibberellinsäure  
zu Kontrollzwecken nach der Berechnung der wahren chemischen  
these und der Verminderung des Stengelwachstums ein ein-  
deutiges Bild. Man hat es anknüpfen an die NMR-Spektren und die  
Beeinflussung des Habitus von Zwergmais.  
Diäthylthiophosphinsäureazid simuliert. Es zeigt sich,

daß die Pflanzen die Gibberellinsäure als Simulation ein  
ist weitgehend unbekannt. Auch über den Stoffwechsel-  
deckungsgleiches Spektrum liefern, wenn die Kopplungs-  
physiologische wirksamer Gibberelline weiß man noch sehr  
wenig. Man hat besonders in der Gibberellinsäure einen  
"chemischen Substanz". Es ist fraglich, ob letztere in sich  
somit können auf zwei getrennten Wegen die chemischen Ver-  
physiologische Regulatoren wirksam sind oder nur als  
Verhältnisse in der Äthylthiophosphinsäureazid werden. Gibberellin-  
säure anzusehen sind. Erst 1972 entdeckte Nadeau, daß  
Gibberellinsäure durch die Gibberellinsäure aus den  
Transport kontrollieren können. Er machte die Beobach-  
tung, daß Abscissinsäure (ABS) den Umbau von Gibberellin-  
säureglycosiden in Aleuronschichten von Gerste fördert.  
Man vermutet, daß die gebundenen Gibberellinsäuren in  
Gewebungs- und in den Schichten der Gerste den Abtransport  
von ABS bewirken.

Aus der graphischen Darstellung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten  
Von den zahlreichen Gibberellinen, die bis jetzt ent-  
deckt worden sind, ist  $\text{GA}_3$ , die man schlechthin als  
chemischen Verschiebung des Phosphorkerns in der Thio-  
gisch aktivsten. Für unsere Untersuchung ist bedeutsam  
daß alle Gibberellinsäureeffekte, mit Ausnahme der Blü-  
tenbildung, elektropositivere Wirkung als auch bei dem Aus-  
tausch Chlor gegen die elektropositive Azidgruppe dem  
Wachstum ähnlich wie Auxine. Bei Keimpflanzen korre-  
liert die Elektropositivität folgendermaßen abgeordnet  
lin- als mit dem Auxingehalt (Libbert, 1973). Durch  
Gibberellin-Behandlung kann nicht nur das Wachstum von  
Keimlingen, sondern auch das Wachstum von Keimlingen in den hier gemessenen  
Verbindungen und in den bereits publizierten berichten (1, 1a).  
Konzentrationen eine allgemein proportionale Größenstei-  
gerung der Strecken, und der elektropositivere Chlor- oder Azide  
Längenwachstum stärker als das Dickenwachstum gefördert  
wird. Die wachstumsfördernde Wirkung von  $\text{GA}_3$  wird teil-  
weise durch die Bildung des Azids erklärt. Nach dem Gang der  
Druckes erklärt Gibberellinsäure sollen durch Induktion  
die Hydrolaseaktivität im Plasmalemma steigern, wodurch  
die Hydrolyse der Transport-Saccharose und folglich die  
Aufnahme ihrer Spaltprodukte Glucose und Fructose be-  
schleunigt, und der osmotische Wert des Zellsaftes stei-  
gen würde (Libbert, 1973). Huber und Sankhla (1973) ka-  
men in Untersuchungen über den Einfluß von ABS und  $\text{GA}_3$

Die Verhältnisse der in der Reihe der Phosphorsäurechloride bei  
erhöhter  $\delta_{\text{P-Se}}$  beobachteten Bindungen des Typs  $\text{R}_3\text{PSe}$  fand auch  
Laut Huber und Sankhla (1973) hat  $\text{GA}_3$  keinen direkten  
Einfluss auf den osmotischen Wert, sondern die chemischen Verschiebungen des  
Lösungsdruckes (1973) vermutet, der osmotische Wert des Zell-  
saftes nach einer  $\text{GA}_3$ -Behandlung steigt, so müsste auf  
Grund der in der Literatur angegebenen Werte für  $\text{GA}_3$   $\delta_{\text{P-Se}}$ -  
Spektren erhält man eine Aussage über die Additivität der  
chemischen Verschiebungen dieses Kerns, d.h. bildet man  
z.B. das arithmetische Mittel der chemischen Verschiebung  
des Dimethylphosphorsäurechlorids und der entsprechen-  
den Diäthylverbindung (s. Tab. 41a, b), so erhält man in  
den folgenden Experimenten kamen wir zu dem Schluss, dass  
eine gute Übereinstimmung die chemische Verschiebung des  
symmetrischen substituierten Methyläthylphosphorsäure-  
chlorids: zur Untersuchung. Die Hafer- bzw. Winter-  
gerstesorte wurde aus jeweils 8 unterschiedlichen Sorten  
auf Grund ihrer gleichmäßigen Keimung und ihres gleich-  
schnellen Wachstums ausgewählt,  $\delta_{\text{P-Se}}$  in der gutta-  
tiven Ausscheidung widerspiegelt. Die Anzucht der  
Pflanzen erfolgte nach dem gleichen Prinzip, wie es auf  
S. 5 beschrieben wurde.

Diese Additivität der chemischen Verschiebungen des Phosphor-  
kerns wird hier bei allen gemessenen Verbindungen gefunden;

die gemessenen und die aus Tab. 41a berechneten Werte sind  
in Tab. 41b aufgeführt.

$\text{GA}_3 \cdot 2 \times 10^{-5}$  (7,0 mg  $\text{GA}_3$  / l)  
Tabelle 41a: Chemische Verschiebung  $\delta_{\text{P-Se}}$  der symmetrischen  
 $\text{GA}_3 \cdot 10^{-4}$  Dialkyl- (und Dialkylphosphorsäurechloride und  
-azide in ppm (relativ zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) und Beträge  
 $\text{GA}_3 \cdot 2 \times 10^{-4}$  (70 mg  $\text{GA}_3$  / l)  
der Kopplungskonstante  $^1\text{J}_{\text{P-Se}}$  in Hz

Die Wuchsstoffe wurden in Leitungswasser (LW) gelöst,  $\delta_{\text{P-Se}}$  |  $^1\text{J}_{\text{P-Se}}$   
da aqua dest. eine gesteigerte Guttation bewirkt, was  
in Vorversuchen festgestellt werden konnte.

|                                 |       |       |                                 |       |       |                                 |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|
| $\text{Me}_2\text{P(O)Cl}$ (1)  | 58,7  | -     | $\text{Et}_2\text{P(O)Cl}$ (1)  | 73,7  | -     | $\text{Ph}_2\text{P(O)Cl}$ (1)  | 42,7  | -     |
| $\text{Me}_2\text{P(O)N}_3$ (1) | 46,4  | -     | $\text{Et}_2\text{P(O)N}_3$ (1) | 55,7  | -     | $\text{Ph}_2\text{P(O)N}_3$ (1) | 29,58 | -     |
| $\text{Me}_2\text{P(S)Cl}$ (1)  | 84,9  | -     | $\text{Et}_2\text{P(S)Cl}$ (1)  | 108,6 | -     | $\text{Ph}_2\text{P(S)Cl}$ (1)  | 80,05 | -     |
| $\text{Me}_2\text{P(S)N}_3$ (1) | 74,2  | -     | $\text{Et}_2\text{P(S)N}_3$ (1) | 91,4  | -     | $\text{Ph}_2\text{P(S)N}_3$ (1) | 67,98 | -     |
| $\text{Me}_2\text{P(Se)Cl}$     | 67,58 | 838,4 | $\text{Et}_2\text{P(Se)Cl}$     | 99,82 | 834,4 | $\text{Ph}_2\text{P(Se)Cl}$     | 71,75 | 853,9 |
| $\text{Me}_2\text{P(Se)N}_3$    | 63,96 | 808,3 | $\text{Et}_2\text{P(Se)N}_3$    | 89,38 | 807,3 | $\text{Ph}_2\text{P(Se)N}_3$    | 66,51 | 823,7 |
|                                 |       |       | $\text{Et}_3\text{P(Te)Cl}$     | 71,3  | -     |                                 |       |       |

Die Werte der Kopplungskonstanten  $^1J_{P-Se}$  in den unsymmetrisch substituierten Selenophosphinsäureaziden und -chloriden lassen sich ebenfalls durch Bildung des arithmetischen Mittels aus den in Tab. 41a aufgeführten Werten der  $^1J_{P-Se}$ -Kopplungskonstanten der symmetrischen Selenoverbindungen in sehr guter Uebereinstimmung mit den gemessenen errechnen. Lediglich die  $^1J_{P-Se}$ -Kopplungskonstante des Methylphenylselenophosphinsäureazids bildet eine Ausnahme, da die gemessene Kopplungskonstante um ca. 8 Hz von der berechneten abweicht. Da Kopplungskonstanten ein Kriterium für die elektronische Struktur und damit zugleich für die Stabilität darstellen, muß diese Verbindung aufgrund der Differenz zwischen gefundener und berechneter Kopplungskonstante instabiler als die anderen Verbindungen sein, bei denen eine sehr gute Uebereinstimmung gefunden wird. Diese Instabilität wird bei dem Methylphenylselenophosphinsäureazid auch beobachtet: Schon bei Temperaturen oberhalb von  $-5^{\circ}C$  zerfällt es unter Ausscheidung von rotem Selen und Entwicklung von Stickstoff. Da das Vorzeichen der Kopplungskonstanten  $^1J_{P-Se}$  bei diesen Verbindungen nicht zu bestimmen ist, werden in Tab. 41a, b nur die Beträge derselben angegeben. Es wird vermutet, daß diese Kopplungskonstanten, wie von McFarlane bei den Verbindungen des Typs  $Me_2PSeMe$  (71) und  $Me_3PSe$  (72) gefunden, negativ sind.

Die hier gemessenen  $^1J_{P-Se}$ -Kopplungskonstanten (s. Tab. 41a, b) lassen sowohl den Einfluß der Elektronegativität bei der Substitution Chlor gegen Azidogruppe (Absinken des Betrages der Kopplungskonstanten) als auch des induktiven Effektes der Alkyl- bzw. Arylgruppen erkennen. Der Betrag der Kopplungskonstanten verhält sich ähnlich wie die Größe der P-Se-Valenzschwingungsfrequenz, so daß für die  $^1J_{P-Se}$ -Kopplungskonstante der Diphenylverbindungen der höchste Betrag gemessen wird, während für die entsprechenden Kopplungskonstanten der Diäthyl- und Methyläthylverbindungen der geringste Betrag erhalten wird.

McFarlane erhält für die P-Se-Kopplungskonstante in der Verbindung  $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{SeMe}$ , in der eine P-Se-Einfachbindung vorliegt, einen Betrag von  $341 \pm 4$  Hz (71) und für die entsprechende Kopplungskonstante im  $\text{Me}_3\text{PSe}$  bzw.  $(\text{MeO})\text{PSe}$  648 bzw. 963 Hz (72). Die Beträge der  $^1\text{J}_{\text{P-Se}}$ -Kopplungskonstanten der hier untersuchten Verbindungen schwanken dagegen zwischen 807,3 Hz für das Diäthylseleno- und das Methyläthylselenophosphinsäureazid und 853,9 Hz für das Diphenylselenophosphinsäurechlorid und täuschen somit eine erheblich über 1 liegende Bindungsordnung vor.

Das im vorausgegangenen IR-spektroskopischen Teil postulierte Ueberwiegen der polaren Grenzstruktur B (s. Abb. 24, S. 148) wird jedoch auch von McFarlane aufgrund der  $^{77}\text{Se}$ -chemischen Verschiebung bewiesen (72).

Alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Werte der Alkylkohlenstoffatome liegen in dem dafür erwarteten Bereich und die Kerne werden je nach Elektronegativität der am Phosphor gebundenen Atome bzw. Gruppen mehr oder minder abgeschirmt. Der Gang der Abschirmung ist ähnlich dem, der bei den  $^{31}\text{P}$ -Spektren beobachtet wurde; d.h. stärkste Abschirmung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne bei den Oxoverbindungen und annähernd gleiche chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der entsprechenden Thio- und Selenoverbindungen.

Eine Pufferwirkung wird auch für die Kohlenstoffatome nicht gefunden, so daß innerhalb der Moleküle der Phosphinsäurechloride und -azide jeder Elektronendruck bzw. -zug sofort an den nächsten elektropositiveren Partner weitergegeben wird.

Innerhalb der Phenylgruppe stellt man dagegen in allen Fällen eine sehr starke Beeinflussung des vicinalen Kohlenstoffatoms (C-1) (s. Abb. 26a, b, S. 153/154) fest, die bei den Diphenyl- und Äthylphenylverbindungen der Elektronegativität folgt, während der Gang der chemischen Verschiebung dieses Kohlenstoffatoms bei den Methylphenylphosphinsäurechloriden und -aziden nicht systematisch eingeordnet werden kann. Bei diesem Verbindungstyp wird jedoch auch für alle anderen Ring-Kohlenstoffatome eine verstärkte Beeinflussung festgestellt, da durch das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem der Phenylgruppe Elektronendichte-Schwan-

Tabelle 41b: Gemessene und berechnete chemische Verschiebung  $\delta_{31P}$  der unsymmetrischen Dialkyl- und Alkylarylphosphinsäurechloride und -azide in ppm (relativ zu  $H_3PO_4$ ) und gemessene und berechnete Beträge der Kopplungskonstanten  $^1J_{P-Se}$  in Hz

|                         | $\delta_{31P}$<br>gemessen | $\delta_{31P}$<br>berechnet | $ ^1J_{P-Se} $<br>gemessen | $ ^1J_{P-Se} $<br>berechnet |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| MeEtP(O)Cl              | 67,91                      | 66,2                        | -                          | -                           |
| MeEtP(O)N <sub>3</sub>  | 52,33                      | 51,1                        | -                          | -                           |
| MeEtP(S)Cl              | 96,36                      | 96,7                        | -                          | -                           |
| MeEtP(S)N <sub>3</sub>  | 82,76                      | 82,8                        | -                          | -                           |
| MeEtP(Se)Cl             |                            | 83,7                        |                            | 836,4                       |
| MeEtP(Se)N <sub>3</sub> | 76,62                      | 76,7                        | 807,3                      | 807,8                       |
| MePhP(O)Cl              | 51,64                      | 50,7                        | -                          | -                           |
| MePhP(O)N <sub>3</sub>  | 38,73                      | 38,0                        | -                          | -                           |
| MePhP(S)Cl              | 81,60                      | 82,4                        | -                          | -                           |
| MePhP(S)N <sub>3</sub>  | 71,66                      | 71,1                        | -                          | -                           |
| MePhP(Se)Cl             | 68,90                      | 69,6                        | 842,7                      | 843,1                       |
| MePhP(Se)N <sub>3</sub> | 66,75                      | 65,2                        | 807,9                      | 816,0                       |
| EtPhP(O)Cl              | 58,17                      | 58,2                        | -                          | -                           |
| EtPhP(O)N <sub>3</sub>  | 43,45                      | 42,6                        | -                          | -                           |
| EtPhP(S)Cl              | 94,11                      | 94,3                        | -                          | -                           |
| EtPhP(S)N <sub>3</sub>  | 82,17                      | 79,7                        | -                          | -                           |
| EtPhP(Se)Cl             | 86,08                      | 85,8                        | 845,3                      | 845,3                       |
| EtPhP(Se)N <sub>3</sub> | 79,17                      | 78,0                        | 817,3                      | 817,3                       |

kungen besser weitergegeben werden. Die Schwankungen der chemischen Verschiebungen der para-ständigen  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffatome (C-4) der Diphenylverbindungen (s. Abb. 26a, S.153) und die der vicinalen und para-ständigen Phenyl-Kohlenstoffatome der Methylphenylphosphinsäureverbindungen (s. Abb. 26b, S.154) sind zwar groß, aber so unregelmäßig, daß sie z. Zt. nicht erklärbar sind, zumal der Abstand zu den am Phosphor gebundenen Substituenten sehr groß und der zu der Umgebung sehr klein ist.

Die Tatsache, daß sich die chemischen Verschiebungen für alle  $^{13}\text{C}$ -Signale der Phenylgruppe der Aethylphenylphosphinsäurechloride und -azide mit Ausnahme derjenigen für die vicinalen Kohlenstoffatome kaum verändern, läßt auf einen regulierenden Einfluß des induktiven Effektes der Aethylgruppe schließen, dergestalt, daß alle Elektronendichte-Schwankungen innerhalb des Phenylrings mit Ausnahme der des vicinalen Kohlenstoffatoms ausgeglichen werden. Der Gang der chemischen Verschiebungen für dieses Atom ist in diesem Verbindungstyp trotz der großen Schwankungen regelmäßig und bedingt durch die Elektronegativität der Substituenten X und Y in dem Verbindungstyp  $\text{EtPh(X)Y}$  und durch die Ausbildung der bevorzugten Grenzstruktur (s. Abb. 24, S. 148) für X = S und Se.

Vergleicht man in den Verbindungen  $\text{RR}'\text{P(X)N}_3$  die chemischen Verschiebungen der  $^{31}\text{P}$ - und der  $^{13}\text{C}$ -Kerne ( $^{13}\text{C}$ : chemische Verschiebungen des Methyl- bzw. Methylen-Kohlenstoffatoms) unter Beibehaltung von X (X = O, S, Se) und eines Alkylrestes R und Variation des anderen Restes R', wie dies in Abb. 32, S. 173 geschehen ist, so wird für die  $^{31}\text{P}$ -Werte der erwartete Gang beobachtet; Methyl- und Phenylgruppen geben am meisten Elektronen in das System ab und somit ist das zentrale Phosphoratom am stärksten abgeschirmt. Genau entgegengesetzt verläuft der Gang der chemischen Verschiebungen des  $^{13}\text{C}$ -Kerns, deren Werte jeweils am  $\alpha$ -C-Atom der invarianten Gruppe gemessen werden.

Tabelle 42: Chemische Verschiebungen  $\delta_{13C}$  der symmetrischen Dialkyl- und Diarylphosphinsäurechloride und -azide in ppm (relativ zu TMS) und Kopplungskonstanten  $J_{13C-31P}$  in Hz

|                     | $\delta_{13C_{CH_3Me}}$ | $^1J_{P-CH_3Me}$ | $\delta_{13C_{CH_3Et}}$ | $^2J_{P-CH_3Et}$ | $\delta_{13C_{CH_3Et}}$ | $^1J_{P-CH_3Et}$ | $\delta_{13C_{C-1}}$ | $^1J_{P-C_{C-1}}$ | $\delta_{13C_{C-2}}$ | $^1J_{P-C_{C-2}}$ | $\delta_{13C_{C-3}}$ | $^1J_{P-C_{C-3}}$ | $\delta_{13C_{C-4}}$ | $^1J_{P-C_{C-4}}$ |
|---------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| $Me_2P(O)Cl$ (1)    | 23,4                    | 86               | -                       | -                | -                       | -                | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 |
| $Me_2P(O)N_3$ (1)   | 17,2                    | 85               | -                       | -                | -                       | -                | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 |
| $Me_2P(S)Cl$ (1)    | 30,3                    | 61               | -                       | -                | -                       | -                | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 |
| $Me_2P(S)N_3$ (1)   | 24,2                    | 68               | -                       | -                | -                       | -                | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 |
| $Me_2P(S_2)Cl$ (1)  | 31,77                   | 51,2             | -                       | -                | -                       | -                | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 |
| $Me_2P(S_2)N_3$ (1) | 25,48                   | 28,9             | -                       | -                | -                       | -                | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 |
| $Et_2P(O)Cl$ (1)    | -                       | -                | 6,1                     | 5                | 27,8                    | 75               | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 |
| $Et_2P(O)N_3$ (1)   | -                       | -                | 5,6                     | 7                | 22,7                    | 82               | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 |
| $Et_2P(S)Cl$ (1)    | -                       | -                | 6,9                     | 6                | 33,4                    | 58               | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 |
| $Et_2P(S)N_3$ (1)   | -                       | -                | 6,3                     | 5                | 28,1                    | 65               | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 |
| $Et_2P(S_2)Cl$ (1)  | -                       | -                | 7,42                    | 5,6              | 34,17                   | 46,9             | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 |
| $Et_2P(S_2)N_3$ (1) | -                       | -                | 6,66                    | 4,9              | 26,65                   | 56,7             | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 | -                    | -                 |
| $Ph_2P(O)Cl$ (1)    | -                       | -                | -                       | -                | -                       | -                | 133,07               | 122,5             | 130,97               | 11,6              | 128,88               | 14,5              | 133,21               | 3,3               |
| $Ph_2P(O)N_3$ (1)   | -                       | -                | -                       | -                | -                       | -                | 129,72               | 130,0             | 130,79               | 10,0              | 128,47               | 13,0              | 132,58               | -                 |
| $Ph_2P(S)Cl$ (1)    | -                       | -                | -                       | -                | -                       | -                | 135,09               | 96,5              | 130,60               | 12,5              | 128,44               | 14,0              | 132,36               | 3,7               |
| $Ph_2P(S)N_3$ (1)   | -                       | -                | -                       | -                | -                       | -                | 133,10               | 104,9             | 130,82               | 11,5              | 128,63               | 13,8              | 133,46               | 3,0               |
| $Ph_2P(S_2)Cl$ (1)  | -                       | -                | -                       | -                | -                       | -                | 134,29               | 83,8              | 130,26               | 12,8              | 127,90               | 13,9              | 131,86               | 3,6               |
| $Ph_2P(S_2)N_3$ (1) | -                       | -                | -                       | -                | -                       | -                | 131,00               | -                 | 131,00               | 13,2              | 128,66               | 13,7              | 132,52               | 3,2               |

Tabelle 43a: Chemische Verschiebungen  $\delta_{13C}$  der Methyl-  
äthylphosphinsäurechloride und -azide in ppm  
(relativ zu TMS) und Kopplungskonstanten

$J_{13C-31P}$  in Hz

|                         | $\delta_{13C}CH_3$ Me | $^1J_{P-C}Me$ | $\delta_{13C}CH_2$ Et | $^2J_{P-C}Et$ | $\delta_{13C}CH_2$ Et | $^1J_{P-C}Et$ |
|-------------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|
| MeEtP(O)Cl              | 21,20                 | 76,6          | 6,26                  | 5,5           | 29,93                 | 78,4          |
| MeEtP(O)N <sub>3</sub>  | 14,95                 | 83,7          | 5,87                  | 5,9           | 24,82                 | 86,3          |
| MeEtP(S)Cl              | 27,97                 | 59,4          | 7,16                  | 5,2           | 35,71                 | 59,4          |
| MeEtP(S)Br              | 29,64                 | 54,0          | 7,52                  | 6,0           | 36,93                 | 53,8          |
| MeEtP(S)N <sub>3</sub>  | 21,88                 | 67,6          | 6,44                  | 5,1           | 30,23                 | 67,5          |
| MeEtP(Se)Cl             |                       |               |                       |               |                       |               |
| MeEtP(Se)Br             | 30,61                 | 45,1          | 8,20                  | 5,6           | 37,48                 | 44,1          |
| MeEtP(Se)N <sub>3</sub> | 23,42                 | 58,8          | 7,08                  | 4,8           | 31,07                 | 58,2          |

Tabelle 43b: Chemische Verschiebungen  $\delta_{13C}$  der Methyl-  
phenylphosphinsäurechloride und -azide in ppm  
(relativ zu TMS) und Kopplungskonstanten

$J_{13C-31P}$  in Hz

|                         | $\delta_{13C}Me$ | $^1J_{P-C}Me$ | $\delta_{13C}C-1$ | $^1J_{P-C}Ph$ | $\delta_{13C}C-2$ | $^2J_{P-C}Ph$ | $\delta_{13C}C-3$ | $^3J_{P-C}Ph$ | $\delta_{13C}C-4$ | $^4J_{P-C}Ph$ |
|-------------------------|------------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|
| MePhP(O)Cl              | 23,25            | 84,4          | 133,33            | 117,4         | 129,07            | 15,1          | 128,48            | 14,8          | 132,81            | 3,4           |
| MePhP(O)N <sub>3</sub>  | 16,82            | 94,8          | 130,87            | 121,3         | 130,66            | 10,6          | 129,16            | 13,5          | 133,28            | 3,0           |
| MePhP(S)Cl              | 30,36            | 66,0          | 132,24            | 91,0          | 129,47            | 12,5          | 128,13            | 14,8          | 134,35            | 2,6           |
| MePhP(S)N <sub>3</sub>  | 24,33            | 76,1          | 132,84            | 97,5          | 130,27            | 12,2          | 128,85            | 13,7          | 132,79            | 2,5           |
| MePhP(Se)Cl             | 31,87            | 56,4          | 134,29            | 56,0          | 129,67            | 13,1          | 128,0             | 13,8          | 132,2             | 3,3           |
| MePhP(Se)N <sub>3</sub> | 25,5             | 67,7          |                   |               | 130,48            | 13,1          | 128,76            | 13,3          | 132,93            | 2,2           |

Tabelle 43c: Chemische Verschiebungen  $\delta_{13C}$  der Aethylphenylphosphinsäurechloride und -azide in ppm (relativ zu TMS) und Kopplungskonstanten  $J_{13C-31P}$  in Hz

|                         | $\delta_{13C-CH_3}$ | $^2J_{P-C-Et}$ | $\delta_{13C-CH_2}$ | $^1J_{P-C-Et}$ | $\delta_{13C-C-1}$ | $^1J_{P-C-Ph}$ | $\delta_{13C-C-2}$ | $^2J_{P-C-Ph}$ | $\delta_{13C-C-3}$ | $^2J_{P-C-Ph}$ | $\delta_{13C-C-4}$ | $^4J_{P-C-Ph}$ |
|-------------------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|
| EtPhP(O)Cl              | 6,18                | 6,1            | 30,15               | 82,3           | 132,43             | 111,9          | 130,76             | 11,4           | 129,00             | 13,8           | 133,37             | 2,5            |
| EtPhP(O)N <sub>3</sub>  | 5,51                | 5,1            | 24,10               | 92,8           | 129,72             | 116,8          | 131,11             | 10,0           | 129,14             | 13,1           | 133,28             | 2,3            |
| EtPhP(S)Cl              | 7,14                | 5,0            | 35,86               | 62,7           | 133,65             | 86,8           | 130,75             | 12,3           | 128,70             | 13,8           | 132,83             | 2,6            |
| EtPhP(S)N <sub>3</sub>  | 6,38                | 4,0            | 30,16               | 72,7           | 131,80             | 94,6           | 130,83             | 11,1           | 128,86             | 13,0           | 132,79             | 2,4            |
| EtPhP(Se)Cl             | 7,81                | 4,2            | 37,0                | 52,9           | 133,09             | 75,0           | 131,11             | 12,5           | 128,66             | 13,5           | 132,87             | 3,5            |
| EtPhP(Se)N <sub>3</sub> | 7,03                | 3,5            | 31,22               | 63,8           | 131,37             | 82,9           | 130,99             | 11,2           | 128,77             | 12,8           | 132,79             | 2,2            |

Betrachtet man zunächst die Verbindungen, in denen immer eine Methylgruppe vertreten ist, so wird für die  $^{13}C$ -chemischen Verschiebungen des Methyl-Kohlenstoffatoms dann ein Minimum erreicht, sobald eine weitere Aethylgruppe im Molekül vorhanden ist.

Auch für die chemischen Verschiebungen der Methylen-Kohlenstoffatome der Phosphinsäureazide, die jeweils eine Aethylgruppe besitzen unter Variation des anderen Restes in der Reihenfolge Me, Et und Ph, gilt dasselbe: Es wird ein Minimum der chemischen Verschiebung erreicht - also maximale Abschirmung - wenn als Variable eine Aethylgruppe am Phosphor gebunden ist.

Die Elektronegativität im Molekül der Phosphinsäureazide steigt in der Reihenfolge H, C, P, N, O an. Dadurch bedingt kann das  $\alpha$ -C-Atom der invarianten Gruppen, an denen die  $^{13}C$ -chemischen Verschiebungen gemessen werden, von den in das System abgegebenen Elektronen der anderen, veränderlichen Gruppe kaum abgeschirmt werden. Die Beeinflussung

ist hier jedoch dergestalt, daß die beiden Alkylgruppen sich in ihrem induktiven Effekt verstärken. Oder anders ausgedrückt: Sind die P-C-Bindungen gut polarisierbar (bei Methyl und Phenyl), so werden unter Erhaltung der elektronischen Symmetrie sehr viele Elektronen zum Phosphor hin abgegeben. Die sehr viel weniger polarisierbare Aethylgruppe blockiert dagegen den Elektronenschub, so daß jeweils ein Maximum der Entschirmung am  $^{31}\text{P}$ -Kern und ein Maximum der Abschirmung am  $^{13}\text{C}$ -Kern gemessen wird. Dies gilt natürlich sowohl, wenn einmal die Methylgruppe nicht verändert wird, als auch im Fall der Beibehaltung der Aethylgruppe.

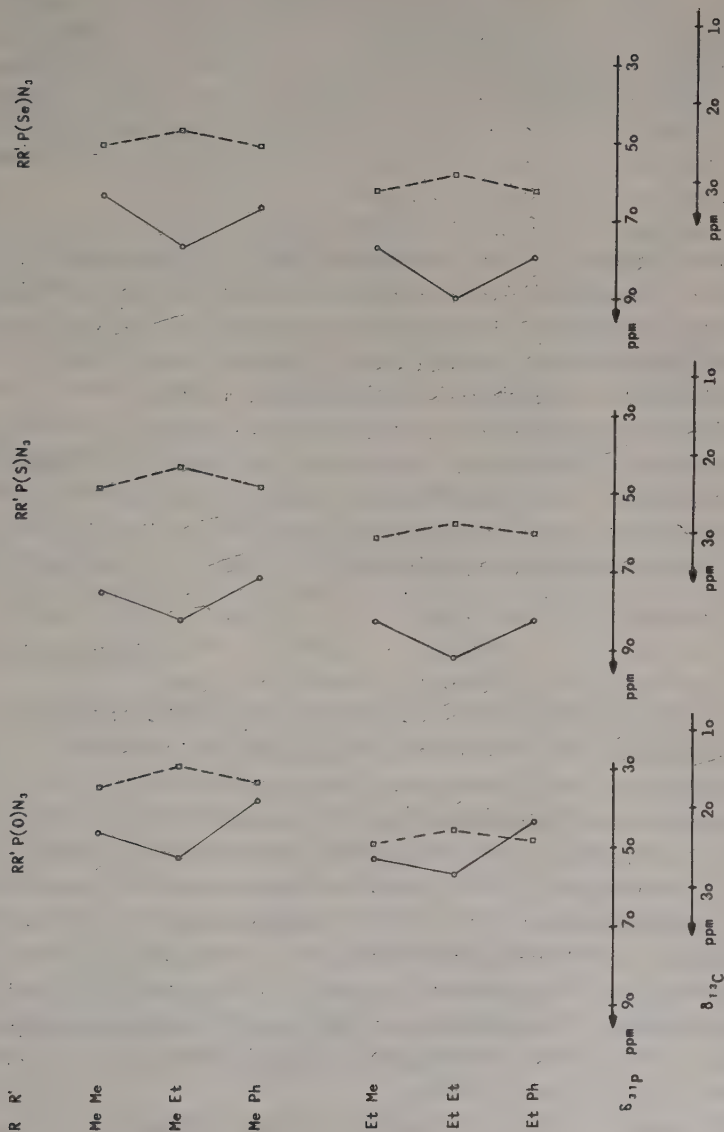


Abbildung 32: Graphische Darstellung der chemischen Verschiebungen  $\delta_{31P}$  (O) und  $\delta_{13C}$  (□) des  $\alpha$ -C-Atoms der Gruppe R in den unsymmetrisch substituierten Phosphinsäureaziden

## F Experimenteller Teil

### a) Spektren

Für die Aufnahme der IR-Spektren stand das Perkin-Elmer Gerät PE 457 zur Verfügung. Festsubstanzen wie z.B. das Dimethylphosphinsäurechlorid- $d_6$ , welches zuvor geschmolzen wurde, und Flüssigkeiten wurden in kapillarer Schicht zwischen Cäsiumbromid- oder Cäsiumjodid-Scheiben aufgenommen. Festsubstanzen wie z.B. das Dimethylthiophosphinsäureazid- $d_6$  und das Dimethylselenophosphinsäureazid wurden in Form von Kaliumbromid-Presslingen vermessen.

Die Registrierung der Ramanspektren wurde mit dem Raman-spektrographen Cary 83 der Firma Varian vorgenommen. Alle hier untersuchten Verbindungen mit Ausnahme des kristallinen Dimethylphosphinsäureazid- $d_6$ , welches als Lösung in Benzol und Benzol- $d_6$  aufgenommen wurde, konnten unverdünnt in dünnwandigen Glasröhrchen aufgenommen werden.

Die NMR-Spektren wurden mit dem NMR-Gerät XL 100 - 15 der Firma Varian, Palo Alto, gemessen. Der Röhrchendurchmesser betrug immer 5 mm, als Standard diente bei den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -Spektren intern zugegebenes TMS (Tetramethylsilan), bei den  $^{31}P$ -Spektren Kapillaren mit 85 %iger Phosphorsäure.

Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  in ppm bezieht sich auf den jeweils verwendeten Standard, wobei zu höheren Frequenzwerten positive Werte angegeben werden.

Die Verbindungen wurden sofort bei der Destillation bzw. sofort nach der Sublimation bzw. Umkristallisation in die Aufnahmeröhrchen (Raman bzw. NMR) abgefüllt.

Die Massenspektren aller hier aufgenommenen Verbindungen wurden mit Hilfe eines Atlas CH 7 Gerätes der Firma Varian MAT, Bremen, bei 70 eV Ionisierungsenergie und einer Ionenquelle-Temperatur von ca. 50°C aufgenommen. Die Eingabe der leichter flüchtigen Substanzen wurde über den direkten Probeneinlaß vorgenommen, während alle schwerer flüchtigen Verbindungen (Phosphinsäureazide mit Phenylgruppen) wegen des höheren Siedepunktes über die Schubstange in einem Goldtiegel eingegeben wurden.

Alle präparativen Handhabungen wurden entweder im Vakuum oder unter nachgereinigtem Stickstoff ausgeführt.

## b) Analysen

Die C, H, N, P und Se Analysen des Dimethyl- und des Diäthylselenophosphinsäureazids führte die Fa. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, durch.

Die Analysen der anderen Phosphinsäureazide wurden in der analytischen Abteilung des hiesigen Fachbereichs durchgeführt. Die C, H, N-Werte wurden verbrennungsanalytisch bestimmt, während die Phosphor-Werte photometrisch als Molybdatophosphat erhalten wurden.

## c) Ausgangsmaterialien

Die Lösungsmittel Aether, Pentan und Benzol wurden mit Lithiumaluminiumhydrid getrocknet und anschließend destilliert. Das Pyridin wurde über Kaliumhydroxid vorgetrocknet und darauf von zugegebenem Calciumhydrid abdestilliert. Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und 1,1,2,2-Tetrachloräthan wurden über Phosphorpentoxid getrocknet und anschließend destilliert. Alle Lösungsmittel wurden unter Stickstoff aufbewahrt und abgefüllt. Tellurtetrachlorid und gepulvertes, schwarzes Selen sind Handelsprodukte der Fa. Merck, Darmstadt und gepulvertes Tellur ist ein Handelsprodukt der Fa. Riedel-de Haen, Seelze.

## d) Umsetzungen

### 1. Darstellung von Bis(dimethyl)diphosphindisulfid- $d_{12}$ :

Bis(dimethyl)diphosphindisulfid- $d_{12}$  wird nach Niebergall (15) durch Reaktion von 18 g (0,184 Mol) Methylbromid- $d_3$  mit 4,3 g (0,18 Grammatom) Magnesiumspänen in 200 ml absolutem Aether und anschließender Umsetzung mit 9,2 g (0,06 Mol) Phosphorthiochlorid bei 5°C Badtemperatur dargestellt. Das Reaktionsprodukt wird in einer Eis/Schwefelsäuremischung hydrolysiert und aus 150 ml Toluol/Aethanol 3:1 umkristallisiert, wobei 4,5 g (86 % der Theorie) Bis(dimethyl)diphosphindisulfid- $d_{12}$  mit einem Schmelzpunkt von 235-237°C erhalten werden.

## 2. Darstellung von Dimethylphosphinsäurechlorid-d<sub>6</sub>:

Dimethylphosphinsäurechlorid-d<sub>6</sub> wird nach Sasse (17) dargestellt, indem 1,29 g (0,0065 Mol) Bis(dimethyl)diphosphindisulfid-d<sub>12</sub> in 15 ml absolutem Benzol aufgeschlämmt und mit 0,8 g (0,0067 Mol) frisch destilliertem Thionylchlorid, das in 10 ml absolutem Benzol gelöst ist, unter Eiskühlung umgesetzt werden. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung 1 Stunde lang refluxiert, anschließend das Substanzgemisch vom ausgefallenen Schwefel abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt einer Hochvakuumsublimation unterworfen. Es werden 1,22 g (80,5 % der Theorie) Dimethylphosphinsäurechlorid-d<sub>6</sub> mit einem Schmelzpunkt von 73-74°C erhalten.

## 3. Darstellung von Dimethylthiophosphinsäurechlorid-d<sub>6</sub>:

Dimethylthiophosphinsäurechlorid-d<sub>6</sub> wird aus 1,58 g (0,0079 Mol) Bis(dimethyl)diphosphindisulfid-d<sub>12</sub> in 15 ml absolutem Benzol aufgeschlämmt, nach L. Maier (16) durch Zutropfen von 1,07 g (0,0079 Mol) Sulfurylchlorid, welches vorher in 10 ml absolutem Benzol gelöst wurde, bei 5°C dargestellt. Nach Abziehen des Benzols bei 40 Torr wird das Rohprodukt umkondensiert, wobei 1,75 g (83 % der Theorie) Dimethylthiophosphinsäurechlorid-d<sub>6</sub> erhalten werden.

## 4. Darstellung von Dimethylphosphinsäureazid-d<sub>6</sub>:

0,45 g (0,0038 Mol) frisch sublimiertes Dimethylphosphinsäurechlorid-d<sub>6</sub> werden in 10 ml absolutem Pyridin gelöst und mit 0,5 g (0,0075 Mol) im Hochvakuum getrocknetem Natriumazid 10 Stunden bei 20°C gerührt (1). Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Natriumchlorids und des Ueberschusses an Natriumazid wird das Pyridin bei 40 Torr abgezogen und das Rohprodukt einer Tieftemperaturumkristallisation in absolutem Pentan unterzogen, um die noch verbliebenen Reste des Pyridins zu entfernen. Das auf der Tieftemperaturfritte gesammelte Produkt wird auf Zimmertemperatur erwärmt, mit sauberem Pentan herausgelöst, das Lösungsmittel bei 50 Torr abgezogen und das Produkt einer Kurzwegdestillation unterworfen. Dabei gehen 0,35 g (74 % der Theorie) Dimethyl-

phosphinsäureazid-d<sub>6</sub> vom Siedepunkt 48°C/1 Torr über.

5. Darstellung von Dimethylthiophosphinsäureazid-d<sub>6</sub>  
0,7 g (0,0052 Mol) frisch kondensiertes Dimethylthiophosphinsäurechlorid-d<sub>6</sub> werden in 20 ml absolutem Aceton gelöst und mit 0,6 g (0,0092 Mol) im Hochvakuum getrocknetem Natriumazid 5 Stunden bei 20°C gerührt (1). Das ausgefallene Natriumchlorid und der Ueberschuß an Natriumazid werden abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt einer Hochvakuumsublimation unterworfen. Man erhält 0,69 g (95 % der Theorie) Dimethylthiophosphinsäureazid-d<sub>6</sub> mit einem Schmelzpunkt von 72°C (geschlossenes Rohr).

6. Darstellung von Dimethylselenophosphinsäurebromid:  
20 g des nach Maier (63) erhaltenen Substanzgemisches, bestehend aus Dimethylphosphorbromid und Dimethylphosphortribromid, werden in Toluol suspendiert und mit 11 g (0,13 Grammatom) grauem Selen umgesetzt, wobei sich die Farbe der Suspension von weiß nach orangerot verfärbt. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung von unumgesetztem grauem und entstandenem rotem Selen durch Filtration abgetrennt und anschließend das Lösungsmittel bei 20 Torr abgezogen. Bei der darauf folgenden Vakuumdestillation werden 14,4 g (52 % der Theorie) Dimethylselenophosphinsäurebromid vom Siedepunkt 60-61°C/1-2 Torr erhalten.

7. Darstellung von Dimethylselenophosphinsäurechlorid:  
Zunächst wird aus Bis(dimethyl)diphosphindisulfid und Sulfurylchlorid (64) Dimethylthiophosphinsäurechlorid dargestellt, welches weiter mit Tributylphosphin (65) zum Dimethylphosphorchlorid umgesetzt wird. Zu 3,0 g (0,031 Mol) frisch umkondensiertem Dimethylphosphorchlorid werden 2,8 g (0,035 Grammatom) graues Selen unter Rühren portionsweise zugegeben und nach beendeter Zugabe 1 Stunde auf 50°C erwärmt. Das Rohprodukt wird umkondensiert und anschließend destilliert, wobei in quantitativer Ausbeute 5,4 g Dimethyl-

selenophosphinsäurechlorid als farblose Substanz mit einem Siedepunkt von 52°C/1-2 Torr übergehen.

#### 8. Darstellung von Dimethylselenophosphinsäureazid:

7,3 g (0,033 Mol) Dimethylselenophosphinsäurebromid werden unter Rotfärbung in 25 ml Aceton gelöst, auf 0°C abgekühlt und unter Rühren portionsweise mit 2,4 g (0,037 Mol) Natriumazid versetzt. Dabei verfärbt sich die Lösung sofort nach dunkelrot und Gasblasen erscheinen an der Oberfläche. Es wird 12 Stunden bei 0°C gerührt, anschließend das ausgefallene Natriumbromid und das überschüssige Natriumazid abfiltriert und das Lösungsmittel bei 30 Torr abgezogen. Das dunkelrote Rohprodukt ergibt nach zweimaliger Hochvakuumsublimation 4,3 g (71 % der Theorie) Dimethylselenophosphinsäureazid in Form farbloser Prismen mit einem Schmelzpunkt von 69-70°C.

#### Analysenwerte in %:

|                    | C     | H    | N     | P     | Se    |
|--------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Theoretische Werte | 13,17 | 3,32 | 23,08 | 17,02 | 43,37 |
| Gefundene Werte    | 13,09 | 3,21 | 22,92 | 17,14 | 43,19 |

#### 9. Darstellung von Diäthylselenophosphinsäureazid:

Zu 9,0 g (0,045 Mol) frisch destilliertem Diäthylselenophosphinsäurechlorid, welches nach Kuchen (14) dargestellt worden war, werden nach dem Lösen in 25 ml absolutem Aceton 3,25 g (0,05 Mol) im Hochvakuum getrocknetes Natriumazid in kleinen Portionen und unter Rühren bei 0°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 10 Stunden bei 20°C gerührt, vom ausgefallenen Natriumchlorid und dem überschüssigen Natriumazid abfiltriert, das Lösungsmittel bei 10 Torr abgezogen und die rotbraune Flüssigkeit im Hochvakuum destilliert. Es werden 6,3 g (67 % der Theorie) farbloses Diäthylselenophosphinsäureazid mit einem Siedepunkt von 97°C/2-3 Torr erhalten.

Analysenwerte in %:

|                    | C     | H    | N     | P     | Se    |
|--------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Theoretische Werte | 22,88 | 4,80 | 20,00 | 14,74 | 35,58 |
| Gefundene Werte    | 24,10 | 4,92 | 19,67 | 14,69 | 37,03 |

10. Darstellung von Diphenylselenophosphinsäurechlorid:

27,2 g (0,12 Mol) frisch destilliertes Diphenylphosphorchlorid werden auf 50°C erwärmt und in kleinen Portionen unter Rühren mit 9,7 g (0,12 Grammatom) grauem Selen versetzt. Gegen Ende der Anlagerungsreaktion tritt ein Farbumschlag nach rotbraun auf, der auch bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 150°C nicht verschwindet. Bei der anschließenden Hochvakuumdestillation werden bei 140°C/ $10^{-2}$  Torr 30 g (80 % der Theorie) leicht gelbgrünes, hochviskoses Diphenylselenophosphinsäurechlorid erhalten.

11. Darstellung von Diphenylselenophosphinsäureazid:

19,7 g (0,067 Mol) Diphenylselenophosphinsäurechlorid werden in 30 ml trockenem Pyridin gelöst, mit 6,5 g (0,1 Mol) Natriumazid versetzt und 10 Stunden bei 25°C gerührt. Die Lösung wird durch Filtration vom Bodenkörper abgetrennt und das Pyridin abgezogen. Die zurückgebliebenen rotbraunen Kristalle werden in Aceton gelöst und durch Filtration vom ausgefallenen Selen abgetrennt. Die Lösung wird auf - 70°C abgekühlt, die ausgefallenen Kristalle abgetrennt und anschließend erneut auf diese Art umkristallisiert. Sodann werden die Kristalle durch Aufschlämmen in Aceton aus der Fritte herausgelöst und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von ca. 25°C.

12. Versuch der Darstellung von Diäthyltellurophosphinsäurechlorid:

a) 2 g (0,015 Grammatom) frisch gefälltes und hochvakuumgetrocknetes elementares Tellur werden zusammen mit einem Ueberschuß an Diäthylphosphorchlorid (4 g) und einer Spatelspitze wasserfreiem Aluminiumchlorid 5 Stunden lang

bei 50°C gerührt, vom unumgesetzten Tellur abgefrittet und das überschüssige Diäthylphosphorchlorid im Hochvakuum abgezogen, wobei eine dunkelgelbgrüne Substanz zurückbleibt, die durch Tellur verunreinigt ist und sich im Hochvakuum bei Temperaturen über 20°C unter Ausscheidung von Tellur zersetzt.

- b) 1 g (0,0035 Mol) Dimethylditellurid (66) werden mit 2 g (0,016 Mol) Diäthylphosphorchlorid gemischt und bei 20°C 10 Stunden lang in einem Quarzkolben mit einer UV-Lampe bestrahlt. Allmählich verschwindet die Farbe des tief orangeroten Dimethylditellurids und eine gelbgrüne Farbe, wie sie in 12a) beobachtet wird, taucht auf. Der Versuch der Auftrennung des Substanzgemisches gelingt nicht.

### 13. Versuch der Darstellung von Diphenyltellurophosphinsäurechlorid:

- a) 2 g (0,015 Grammatom) käufliches Tellur werden zusammen mit 5 g Diphenylphosphorchlorid (Ueberschuß) unter Rückfluß erhitzt (Badtemperatur 170°C). Nach 5 Stunden können keine Anzeichen einer Umsetzung bemerkt werden, so daß eine Spatelspitze wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugefügt und erneut 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt wird. Bei der anschließenden Hochvakuumdestillation kann nur Diphenylphosphorchlorid und - als Rückstand im Kolben - Tellur erhalten werden.
- b) 10 g (0,075 Grammatom) Tellur, 17,7 g (0,08 Mol) Diphenylphosphorchlorid und eine Spatelspitze wasserfreies Aluminiumchlorid werden in ein Bombenrohr eingefüllt und dieses unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff auf  $10^{-4}$  Torr evakuiert und anschließend im Bombenrohr erhitzt. Als bei Temperaturen um 250°C keine Anzeichen einer Umsetzung sichtbar werden, wird die Temperatur auf 320°C gesteigert, was jedoch zu einer Sprengung des Bombenrohres führt. Weitere Darstellungsversuche werden nicht unternommen.

#### 14. Darstellung von Methyläthylphosphinsäureazid:

Methyläthylphosphinsäurechlorid wird nach L. Maier (67) mit Thionylchlorid aus dem 1,2-Diäthyl-1,2-dimethyldiphosphindisulfid in absolutem Tetrachlorkohlenstoff dargestellt. 7,3 g (0,058 Mol) des frisch destillierten Methyläthylphosphinsäurechlorids werden in 25 ml absolutem Pyridin gelöst, mit 4 g (0,061 Mol) Natriumazid versetzt, 10 Stunden bei 25°C gerührt und anschließend durch Filtration vom ausgefallenen Natriumchlorid und dem überschüssigen Natriumazid abgetrennt. Nach Abziehen des Pyridins bei 20 Torr wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert, wobei Methyläthylphosphinsäureazid mit einem Siedepunkt von  $32^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr als farblose Flüssigkeit übergeht.

Analysenwerte in %:

|                    | C     | H    | N     | P     | O     |
|--------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Theoretische Werte | 27,07 | 6,05 | 31,57 | 23,27 | 12,02 |
| Gefundene Werte    | 26,70 | 5,81 | 31,62 | -     | -     |

#### 15. Darstellung von Methyläthylthiophosphinsäureazid:

Methyläthylthiophosphinsäurechlorid wird nach L. Maier durch Zugabe einer gesättigten Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff zu 1,2-Diäthyl-1,2-dimethyldiphosphindisulfid bei 0°C erhalten. Das analoge Bromid kann durch Umsetzung von Schwefel mit Methyläthylphosphor-(III)-bromid, welches nach L. Maier (68) aus Methylphosphordibromid und Bleitetraäthyl dargestellt wurde, erhalten werden.

7,5 g (0,04 Mol) Methyläthylthiophosphinsäurebromid werden in 30 ml Aceton gelöst, auf 0°C abgekühlt und mit 2,6 g (0,044 Mol) Natriumazid versetzt. Nach 24stündigem Rühren bei 25°C wird der aus Natriumbromid und überschüssigem Natriumazid bestehende Niederschlag abfiltriert, das Aceton abgezogen und das Rohprodukt einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen, wobei 5,4 g (90,5 % der Theorie) farbloses Methyläthylthiophosphinsäureazid vom Siedepunkt  $37-38^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr übergehen.

Analysenwerte in %:

|                    | C     | H    | N     | P     | S     |
|--------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Theoretische Werte | 24,16 | 5,41 | 28,17 | 20,77 | 21,50 |
| Gefundene Werte    | 25,40 | 5,25 | 29,10 | 19,8  | -     |

## 16. Darstellung von Methyläthylselenophosphinsäureazid:

### 16.1. Versuch der Darstellung von Methyläthylselenophosphinsäurechlorid:

Der Versuch nach L. Maier (68) Methyläthylphosphor-(III)-chlorid darzustellen, scheiterte an der nicht vollständigen destillativen Auftrennung des entstandenen Gemischs aus Methylphosphordibromid und Dimethylphosphorbromid mit Hilfe einer 100 cm-Drehbandkolonne, so daß bei der anschließenden Umsetzung mit Bleitetraäthyl nicht trennbare Gemische erhalten werden.

### 16.2. Darstellung von Methyläthylselenophosphinsäurebromid:

Methyläthylselenophosphinsäurebromid wird wie die entsprechende Thioverbindung aus Methyläthylphosphor-(III)-bromid, welches nach L. Maier (68) dargestellt wurde, und grauem Selen in annähernd quantitativer Ausbeute als leicht gelbgrüne Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 50°C/0,01 Torr erhalten.

### 16.3. Darstellung von Methyläthylselenophosphinsäureazid:

9,0 g (0,038 Mol) frisch destilliertes Methyläthylselenophosphinsäurebromid werden unter Ausscheidung von rotem Selen in 40 ml Aceton gelöst. Zu der Lösung, die auf 0°C gekühlt wird, werden unter Rühren 2,6 g (0,04 Mol) Natriumazid portionsweise zugegeben und weitere 5 Stunden bei 0°C gerührt. Danach wird die Lösung abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das dunkelrote Rohprodukt im Hochvakuum fraktioniert destilliert, wobei in 50 %iger Ausbeute leicht gelbliches Methyläthylselenophosphinsäureazid mit einem Siedepunkt von 47-48°C/10<sup>-2</sup> Torr übergeht. Eine anschließende Hochvakuum-Kurzwegdestillation liefert farbloses Methyläthylselenophosphinsäureazid von spektroskopischer Reinheit.

Analysenwerte in %:

|                    | C     | H    | N     | P     | Se    |
|--------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Theoretische Werte | 18,38 | 4,11 | 21,43 | 15,79 | 40,27 |
| Gefundene Werte    | 18,36 | 3,80 | 22,07 | 15,4  | -     |

17. Darstellung von Methylphenylphosphinsäureazid:

Methylphenylphosphinsäurechlorid wird aus dem entsprechenden Thiophosphinsäurechlorid durch Umsetzung von Sulfurylchlorid in Benzol (17) dargestellt.

11,6 g (0,066 Mol) frisch destilliertes Methylphenylphosphinsäurechlorid werden in 50 ml absolutem Pyridin gelöst und mit 4,5 g (0,069 Mol) Natriumazid versetzt. Die Mischung wird anschließend 72 Stunden bei 25°C gerührt, der Niederschlag abfiltriert, das Pyridin im Hochvakuum abgezogen und das Rohprodukt einer Kurzwegdestillation unterworfen, da bei einem vorausgehenden, herkömmlichen Destillationsversuch die Apparatur durch eine Explosion zerstört wurde, als die Oelbadtemperatur 80°C erreicht hatte.

Das durch Kurzwegdestillation gewonnene Produkt ist von spektroskopischer Reinheit.

Analysenwerte in %:

|                    | C     | H    | N     | P     | O    |
|--------------------|-------|------|-------|-------|------|
| Theoretische Werte | 46,42 | 4,45 | 23,20 | 17,10 | 8,83 |
| Gefundene Werte    | 46,77 | 4,29 | 23,40 | 16,6  | -    |

18. Darstellung von Methylphenylthiophosphinsäureazid:

6,45 g (0,034 Mol) frisch destilliertes Methylphenylthiophosphinsäurechlorid, welches man durch Alkylierung von Phenylthiophosphonsäuredichlorid mit Bleitetraäthyl erhält (68), werden in 25 ml Aceton gelöst, auf 0°C abgekühlt und dann unter Rühren mit 2,6 g (0,04 Mol) trockenem Natriumazid versetzt. Nach 10stündigem Rühren bei 25°C wird die Lösung abfiltriert, das Aceton im Hochvakuum bei 20°C abgezogen und das Rohprodukt einer Hochvakuum-Kurzwegdestillation unterworfen, wobei in 90 %iger Ausbeute 6,1 g Methylphenylthiophosphinsäureazid erhalten werden.

Analysenwerte in %:

|                    | C     | H    | N     | P     | S     |
|--------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Theoretische Werte | 42,63 | 4,09 | 21,34 | 15,71 | 16,26 |
| Gefundene Werte    | 42,56 | 3,94 | 20,91 | 15,5  | -     |

19. Darstellung von Methylphenylselenophosphinsäureazid:

19.1. Darstellung von Methylphenylselenophosphinsäurechlorid:

Durch Anlagerung äquimolarer Mengen grauen Selens an Methylphenylphosphorchlorid, welches nach Maier (68) aus Phenylphosphordichlorid und Bleitetramethyl dargestellt wurde, kann in 60 %iger Ausbeute Methylphenylselenophosphinsäurechlorid als leicht grünstichige Flüssigkeit vom Siedepunkt  $103-105^{\circ}\text{C}/8 \cdot 10^{-1}$  Torr erhalten werden.

19.2. Darstellung von Methylphenylselenophosphinsäureazid:

6,7 g (0,028 Mol) mehrfach umkondensiertes Methylphenylselenophosphinsäurechlorid werden in 30 ml absolutem Aceton gelöst, auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt und unter Rühren portionsweise mit 2,5 g (0,038 Mol) Natriumazid versetzt. Die Reaktionsmischung wird noch weitere 5 Stunden bei maximal  $-20^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend wird in einer Tieftemperaturfritte bei  $-20^{\circ}\text{C}$  der Niederschlag von der Lösung abgetrennt. Das entstandene Methylphenylselenophosphinsäureazid kann durch Tieftemperaturumkristallisation in Aceton bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gereinigt und anschließend bei  $-20^{\circ}\text{C}$  vom Lösungsmittel befreit werden, wobei in 54 %iger Ausbeute Methylphenylselenophosphinsäureazid als schwach grüne, sehr viskose Flüssigkeit erhalten wird, die aufgrund ihrer großen Instabilität nur spektroskopisch auf Reinheit überprüft werden konnte.

20. Darstellung von Aethylphenylphosphinsäureazid:

20.1. Darstellung von Aethylphenylphosphinsäurechlorid:

Die von Maier (68) beschriebene Darstellung von Aethylphenylphosphinsäurechlorid aus Phenylphosphonsäuredichlorid und Bleitetraäthyl liefert ein Gemisch, welches mit Hilfe

einer 100 cm langen Drehbandkolonne nicht zu trennen ist, so daß die Darstellung dieser Verbindung nach Legin (19) über den Amylester der Aethylphenylphosphinsäure vorgenommen wird.

## 20.2. Darstellung von Aethylphenylphosphinsäureazid:

6,5 g (0,035 Mol) des frisch destillierten Aethylphenylphosphinsäurechlorids werden in 25 ml absolutem Pyridin gelöst und mit 2,5 g (0,038 Mol) Natriumazid bei 25°C 10 Stunden lang gerührt, anschließend vom ausgefallenen Natriumchlorid und dem überschüssigen Natriumazid abgetrennt, das Pyridin im Hochvakuum bei 25°C abgezogen und das braune Rohprodukt einer Kurzwegdestillation im Hochvakuum unterworfen. Es können 5,5 g (82 % der Theorie) hochviskoses, farbloses Aethylphenylphosphinsäureazid isoliert werden.

### Analysenwerte in %:

|                    | C     | H    | N     | P     | O    |
|--------------------|-------|------|-------|-------|------|
| Theoretische Werte | 49,23 | 5,16 | 21,53 | 15,87 | 8,20 |
| Gefundene Werte    | 48,27 | 4,83 | 21,40 | 15,4  | -    |

## 21. Darstellung von Aethylphenylthiophosphinsäureazid:

2,83 g (0,0138 Mol) Aethylphenylthiophosphinsäurechlorid, welches aus Phenylthiophosphonsäuredichlorid und Bleitetraäthyl dargestellt wurde (68), werden in 25 ml absolutem Aceton gelöst und unter Rühren portionsweise mit 1 g (0,015 Mol) trockenem Natriumazid versetzt. Anschließend wird 10 Stunden bei 25°C gerührt, das ausgefallene Natriumchlorid und das überschüssige Natriumazid abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum bei 25°C abgezogen. Das braune Rohprodukt wird einer Hochvakuum-Kurzwegdestillation unterworfen, wobei in 90 %iger Ausbeute farbloses, hochviskoses Aethylphenylthiophosphinsäureazid erhalten wird.

### Analysenwerte in %:

|                    | C     | H    | N     | P     | S     |
|--------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Theoretische Werte | 45,49 | 4,77 | 19,90 | 14,66 | 15,18 |
| Gefundene Werte    | 44,99 | 4,45 | 20,17 | 14,4  | -     |

## 22. Darstellung von Aethylphenylselenophosphinsäureazid:

### 22.1. Darstellung von Aethylphenylselenophosphinsäurechlorid:

Aethylphenylphosphorchlorid, welches nach Maier (68) aus Phenylphosphordichlorid und Bleitetraäthyl dargestellt werden kann, wird mit äquimolaren Mengen grauen Selens zu Aethylphenylselenophosphinsäurechlorid mit einem Siedepunkt von 135-137°C/10<sup>-1</sup> Torr umgesetzt.

### 22.2. Darstellung von Aethylphenylselenophosphinsäureazid:

4,1 g (0,0164 Mol) frisch destilliertes Aethylphenylselenophosphinsäurechlorid werden in 25 ml absolutem Aceton gelöst, auf 0°C abgekühlt und portionsweise unter Rühren mit 1,2 g (0,0185 Mol) trockenem Natriumazid versetzt. Nach beendeter Zugabe wird weitere 2 Stunden bei 0°C und anschließend 10 Stunden bei 25°C gerührt. Das ausgefallene Natriumchlorid und das überschüssige Natriumazid werden abfiltriert, das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen und das Rohprodukt einer Hochvakuum-Kurzwegdestillation unterworfen, wobei in 73 %iger Ausbeute 3,1 g Aethylphenylselenophosphinsäureazid isoliert werden.

#### Analysenwerte in %:

|                    | C     | H    | N     | P     | Se    |
|--------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Theoretische Werte | 37,22 | 3,90 | 16,28 | 12,00 | 30,59 |
| Gefundene Werte    | 36,98 | 3,72 | 16,46 | 12,7  | -     |

## G Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über die Darstellung und die Eigenschaften des Bis(dimethyl)diphosphindisulfids und seines  $d_{12}$ -Analogen, der Perdeuterodimethyl- und Perdeuterodimethylthiophosphinsäureazide berichtet. Ebenfalls wurden die unsymmetrisch substituierten Methyläthyl-, Methylphenyl- und Äthylphenylphosphinsäureazide der allgemeinen Formel  $RR'P(X)N_3$  ( $X = O, S, Se$ ) dargestellt und wie die vorausgehenden Verbindungen massenspektrometrisch, schwingungs- und NMR-spektroskopisch ( $^1H$ ,  $^{31}P$ ,  $^{13}C$ ) untersucht.

Durch Vergleich der IR- und Ramanspektren des Bis(dimethyl)diphosphindisulfids und des entsprechenden perdeuterierten Moleküls kann eine gesicherte Zuordnung der Schwingungsspektren dieser Verbindungen vorgenommen und die Zugehörigkeit dieses Molekültyps zur Punktgruppe  $C_{2h}$  bestätigt werden.

Der im Massenspektrum des Dimethylphosphinsäureazids erscheinende Peak  $M^+ + 16$  erscheint ebenfalls im Spektrum der perdeuterierten Verbindung und kann durch Rekombination mit einem Sauerstoffatom erklärt werden; der beim Diäthylphosphinsäureazid registrierte Peak  $M^+ + 29$  wird auch im Spektrum des Methyläthylphosphinsäureazids beobachtet und ist somit der Beweis für die Rekombination des Moleküls mit einer Äthylgruppe. Der bei den unsymmetrisch substituierten Phosphinsäureaziden gefundene Zerfallsweg ist als Superposition der Zerfallswege der entsprechenden symmetrischen Phosphinsäureazide zu betrachten; als Besonderheit erscheint bei den Alkylarylphosphinsäureaziden das durch intramolekulare Umlagerung gebildete Fragment  $C_6H_4(CH_3)PX$  ( $X = O, S, Se$ ), welches weiter unter Bildung des Tropyliumions  $C_7H_7^+$  zerfällt.

Das Vorliegen der Phosphinsäureazide in monomerer Form wird sowohl anhand der Massenspektren und Schwingungsspektren als auch bei einigen ausgewählten Verbindungen mit Hilfe von kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen bewiesen.

Für die hier untersuchten Phosphinsäurederivate wird anhand der Schwingungsspektren das Vorliegen einer  $C_s$ -Symmetrie im Molekülgerüst bestätigt. Während für die Lage der P=O-Valenzschwingung in den symmetrischen und asymmetrischen Phosphinsäureaziden mit Hilfe der von Bell (62) aufgestellten Beziehung gut mit den Messungen übereinstimmende Werte gefunden werden, wodurch das Vorliegen einer Doppelbindung bestätigt wird, kann für die P-S- und P-Se-Bindung sowohl schwingungs- als auch NMR-spektroskopisch nur eine knapp über 1 liegende Bindungsordnung beobachtet werden. Sowohl bei den symmetrisch als auch asymmetrisch substituierten Phosphinsäureaziden wird für die P-X-Valenzschwingungsfrequenz (X = S, Se) und die Abschirmung des  $^{31}\text{P}$ -Atoms ein Minimum erhalten, wenn am Phosphor eine Aethylgruppe vorhanden ist; dies kann mit dem geringen induktiven Effekt der dominierenden Aethylgruppe erklärt werden.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der hier untersuchten Diäthylphosphinsäureverbindungen und die der Methyläthyl- und Aethylphenylphosphinsäureverbindungen zeigen die magnetische Nichtäquivalenz der Methylenprotonen; während die asymmetrisch substituierten Phosphinsäureverbindungen optisch aktiv sind und somit die Methylenprotonen verschieden sein müssen, sind auch die Methylenprotonen der symmetrischen Diäthylverbindungen diastereotop zueinander und somit ist auch ihr  $^1\text{H}$ -NMR-Signal aufgespalten. Aufgrund der Größe der Aufspaltungen können in beiden Fällen Aussagen über die elektronischen Verhältnisse gemacht werden, insbesondere über die Bindungsart: Vorliegen einer Einfachbindung zwischen Phosphor und Chlor, eine knapp über 1 liegende Bindungsordnung für die P-S-, P-Se- und P-N-Bindung und eine knapp unter 2 liegende Bindungsordnung für die P=O-Bindung.

Außerdem werden die Elektronegativitätsunterschiede zwischen Chlor und Stickstoff einerseits und Sauerstoff, Schwefel und Selen andererseits bestätigt.

Die chemischen Verschiebungen der  $^{31}\text{P}$ -Kerne und die Werte der Kopplungskonstanten  $^1J_{^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}}$  verhalten sich additiv, so daß die Daten der unsymmetrischen Phosphinsäureverbindungen sich aus den entsprechenden Daten der symmetrischen Verbindungen berechnen lassen.

Die unsymmetrisch substituierten Phosphinsäureazide lassen sich in ähnlicher Weise darstellen wie die symmetrischen Verbindungen.

Die Thioverbindungen sind in Bezug auf thermische Stabilität am meisten belastbar, während die Selenverbindungen in Bezug auf Hydrolyse-, Licht-, Luft- und Temperaturempfindlichkeit sehr labil sind. Noch viel weniger stabil als diese sind die entsprechenden Tellurverbindungen, so daß die Synthese hinreichend stabiler Tellurophosphinsäureazide nicht möglich war.

## H Literaturverzeichnis

1. H. Fr. Schröder, J. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 418 (1975) 247
- 1a. H. Fr. Schröder, Diplomarbeit, Marburg 1974
2. R.A. Baldwin, C.O. Wilson, R.I. Wagner, J. org. Chem. 32 (1967) 2172
3. G. Schrader, Bayer AG, C.A. 55 (1961) 7290 b, D.B.P. 1.058.056, 27.5.1959
4. S. Ivin, I.D. Shelakova, V.K. Promonenkov, Zh. Obshch. Khim. 40(3) (1970), 561 und C.A. 73 (1970) 14940
5. K.L. Paciorek, R. Kratzer, C.A. 65 (1966), 18618 g; U.S.-Patent 3.272.846, 13.9.1966
6. I.M. Filatova, E.L. Zaitseva, A.P. Simonov, A.Y. Yakubovich, Zh. Obshch. Khim. 38 (1968) 1304; C.A. 69 (1968) 87091 b
7. K.L. Paciorek, Inorg. Chem. 3 (1964) 96
8. R.A. Baldwin, R.M. Washburn, J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 4466
9. R.A. Baldwin, R.M. Washburn, J. org. Chem. 30 (1965) 3860
10. L. Maier, Chem. Ber. 94 (1961) 3056
11. R. Cölln, C.A. 55 (1961) 6375 b; D.B.P. 1.054.453, 9.4.1959
12. B.A. Arbusov, N.I. Rispoloshenskij, Dokl. Akad. S.S.S.R. 89 (1953) 291; C.A. 48 (1954) 7540
13. I.P. Komkov, K.V. Karavanov, S.Z. Ivin, Zh. Obshch. Khim. 28 (1958) 2963; C.A. 53 (1959) 9035
14. W. Kuchen, H. Knop, Chem. Ber. 99 (1966) 1672
15. H. Niebergall, B. Langenfeld, Chem. Ber. 95 (1962) 64
16. L. Maier, Chem. Ber. 94 (1961) 3043
17. Houben-Weyl, Bd. XII/2, Thieme, Stuttgart, 1964
18. R.A. Baldwin, C.O. Wilson, R.I. Wagner, J. org. Chem. 32 (1967) 2172

19. G.Y. Legin, Zh. Obshch. Khim. 43 (1973) 2202
20. F. Seel, K.-D. Velleman, Chem. Ber. 104 (1971) 2972
21. M. Halman, Y. Klein, Adv. in Mass Spectrometry 3 (1966) 267, Elsevier, Amsterdam
22. Y. Wada, R.W. Kiser, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2290
23. R.A. Spence, J.M. Swan, Austr. J. Chem. 22 (1969) 2359
24. D.H. Williams, R.S. Ward, G. Cooks, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 966
25. K. Henrick, M. Mickiewicz, N. Roberts, E. Shewchuk, S.B. Wild, Austr. J. Chem. 28 (1975) 1473
26. H. Remy, Lehrbuch d. anorg. Chem., Bd. II, 11. Aufl., (1961), S. 656
27. J. Goubeau, H. Reinhardt, D. Bianchi, Z. phys. Chem. 12 (1957) 387
28. A.H. Cowley, W.D. White, Spectrochim. Acta 22 (1966) 1431
29. H. Gerding, D.H. Zijp, F.N. Hooge, G. Blasse, P.J. Christen, Rec. Trav. Chim. 84 (1965) 1274
30. A.H. Cowley, H. Steinfink, Inorg. Chem. 4 (1965) 1827
31. O. Exner, L. Almasi, L. Paskucz, Collect. Czech. Chem. Comm. 38 (1973) 677
32. G. Deacon, J. Green, Spectrochim. Acta 24 A (1968) 845
33. D. Brown, A. Mohammed, Spectrochim. Acta 21 (1965) 659
34. J. Goubeau, D. Langhardt, Zeitschr. anorg. allg. Chem. 338 (1965) 163
35. J. Goubeau, P. Wenzel, Zeitschr. physikal. Chem. 45 (1965) 31
36. D. Whiffen, J. Chem. Soc. (1956) 1350
37. J.R. Durig, D.W. Wertz, B.R. Mitchell, F. Block, J.M. Greene, J. Phys. Chem. 71 (1967) 3815
38. P.J.D. Park, P.J. Hendra, Spectrochim. Acta 24 A (1968) 2081
39. J. Seibl, Massenspektrometrie, Akad. Verlagsanstalt, Frankfurt/M., 1970

40. J. Goubeau, W. Berger, Zeitschr. anorg. allg. Chem. 304 (1960) 147
41. M. Halman, Spectrochim. Acta 16 (1960) 407
42. J. Goubeau, R. Baumgärtner, Zeitschr. anorg. allg. Chem. 337 (1965) 175
43. A. Schmidt, Chem. Ber. 101 (1968) 4015
44. W. Buder, A. Schmidt, Chem. Ber. 106 (1973) 3812
45. A. Schmidt, Chem. Ber. 103 (1970) 3923
46. D.E.C. Corbridge, Topics in Phosphorus Chem. 6, 269, Interscience Publishers, New York, 1969
47. R.A. Zingaro, Inorg. Chem. 2 (1963) 192
48. M. Baudler, H. Gundlach, Naturwissenschaften (1955) 152
49. J. Green, Spectrochim. Acta 24 A (1968) 137
50. A. Creighton, Austr. J. Chem. 20 (1967) 583
51. G. Deacon, J. Green, J. Chem. Industry (1965) 1031
52. H. Siebert, Anw. d. Schwingungsspektroskopie in der anorg. Chem., Springer, Heidelberg, 1966
53. R. Coelln, G. Schrader, Bayer AG, C.A. 56 (1962) 11621g; D.B.P. 1.056.606 Farbenfabrik Bayer AG
54. L.J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen, London (1958)
55. D.E.C. Corbridge, J. Appl. Chem. 6 (1956) 456
56. L.W. Daasch, D.C. Smith, Anal. Chem. 23 (1951) 853
57. R.A. Jones, M.A. Talmat, Austr. J. Chem. 18 (1965) 903
58. W. Kuchen, H. Buchwald, Chem. Ber. 91 (1958) 2871
59. L.C. Thomas, R.A. Chittenden, Spectrochim. Acta 21 (1965) 1905
60. H. Gerding, J.W. Maarsen, Rec. Trav. Chim. 76 (1957) 481
61. L.C. Thomas, R.A. Chittenden, Spectrochim. Acta 20 (1964) 467
62. J.V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldenson, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 5185

63. L. Maier, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2026
64. L. Maier, *Chem. Ber.* 94 (1961) 3051
65. H. Ulmer, L. Groenweghe, L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 20 (1961) 82
66. Ming T. Chen, J.W. George, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) 401
67. L. Maier, *Chem. Ber.* 94 (1961) 3056
68. L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24 (1962) 1073
69. V. Mark, C.H. Dungan, M.M. Crutchfield, J.R. van Wazer, *Topics in Phosphorus Chem.* 5, 227, Interscience Publishers, New York, 1967
70. E. Fluck, *Kernmagn. Res. u. Anw. in der anorg. Chem.*, Springer, Heidelberg, 1963
71. W. McFarlane, J.A. Nash, *Chem. Commun.* (1969) 913
72. W. McFarlane, D.S. Rycroft, *Chem. Commun.* (1972) 902

## Lebenslauf

Am 15. Juli 1946 wurde ich als Sohn des Carl Schröder und seiner Ehefrau Käthe, geborene Schulze, in Frielandorf, Kreis Ziegenhain, geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Frielandorf besuchte ich von 1957 an die August-Vilmar-Schule (später Theodor-Heuss-Schule) und bestand dort 1966 das Abitur. Im Anschluß daran leistete ich meinen Wehrdienst ab und begann im Sommersemester 1968 mit dem Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg. 1973 legte ich das Diplomexamen ab und fertigte dann bei Herrn Dr. J. Müller die Diplomarbeit an, der sich im Juli 1974 die vorliegende Dissertation anschloß.



